Quantenmechanische Theorie des Zirkulardichroismus der Allenderivate

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Werner Hässelbarth

aus Dresden

Berlin 1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552710_0105

Quantenmechanische Theorie des Zirkulardichroismus der Allenderivate

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Werner Hässelbarth

aus Dresden

Berlin 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Ruch

2. Gutachter: Prof. Dr. E. Schönhofer

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 10. 73

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. Dr. E. Ruch am Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Professor Dr. Ernst Ruch möchte ich an dieser Stelle für die großzügige Förderung dieser Arbeit, vor allem aber für die vielen Momente der Freude an der Wissenschaft meinen Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I	Vorbemerkungen	1
	1. Einleitung	1
	2. Die Rotationsstärke	2
	3. Chiralitätsfunktionen für D_{2d}-Derivate	8
II	Die quantenmechanische Behandlung	13
	1. Das Modell	13
	2. Störungsrechnung nullter Ordnung	15
	3. Störungsrechnung erster Ordnung	18
	4. Störungsrechnung zweiter Ordnung	23
III	Diskussion des Resultats	38
	1. Die Näherung der $\tilde{\mathcal{R}}_{oi}$	38
	2. Die Rotationsstärke in der Näherung der $\tilde{\mathcal{R}}_{oi}$	40
IV	Schlußbemerkungen	52
V	Anhang	53
	1. Auswahlregeln	53
	2. Symmetrieeigenschaften der Zweiliganden-funktionen	56
	3. Multipolentwicklung	60
	4. Polarisierbarkeitstensoren	61
Literaturverzeichnis		64

I Vorbemerkungen

1. Einleitung

Beim Durchdringen eines optisch aktiven Mediums erfährt ein linear polarisierter Lichtstrahl zwei charakteristische Veränderungen. Die lineare Polarisation geht in elliptische Polarisation über (Zirkulardichroismus), und die große Achse der Ellipse wird gedreht (zirkulare Doppelbrechung). Ein Maß für den Zirkulardichroismus ist die Elliptizität, deren Betrag definiert ist als derjenige Winkel, dessen Tangens das Verhältnis von kleiner zu großer Achse der Ellipse ist. Ihr Vorzeichen ist positiv, wenn der durchgetretene Lichtstrahl rechtselliptisch polarisiert ist. Die zirkulare Doppelbrechung wird durch den Winkel charakterisiert, um den die große Achse gegenüber der Polarisationsebene des eintretenden Strahles gedreht wird. Beide Größen sind bezogen auf eine Einheit der Dicke der durchstrahlten Schicht.

Für das Phänomen der zirkularen Doppelbrechung können die in einem optisch aktiven Medium verschiedenen Phasengeschwindigkeiten von links- und rechtszirkular polarisierten Lichtwellen verantwortlich gemacht werden. Der Zirkulardichroismus läßt sich auf die unterschiedliche Absorption von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht zurückführen. In gasförmigen oder flüssigen Medien, in denen keine bevorzugte Anordnung oder Orientierung der Moleküle vorliegt, kann der unterschiedliche Einfluß auf links- und rechtszirkular polarisiertes Licht nur damit erklärt werden, daß Moleküle des Mediums mit ihren Spiegelbildern nicht zur Deckung gebracht werden können, d.h. chiral sind.

Ein Ensemble statistisch angeordneter und orientierter chiraler Moleküle hat auf die links(rechts)zirkular polarisierte Komponente einer linear polarisierten Lichtwelle denselben Einfluß wie das Ensemble der Antipoden auf die rechts(links)zirkular polarisierte Komponente. Elliptizität wie Drehwinkel beider Ensembles haben daher die gleichen Beträge, aber verschiedene Vorzeichen. Dasselbe gilt für Ensembles teils chiraler und teils achiraler Moleküle wie etwa Lösungen chiraler Moleküle in einem achiralen Lösungsmittel. Bezogen auf eine Einheit der Konzentration sind damit Elliptizität

und Drehwinkel von linear polarisiertem Licht bei Durchstrahlung eines statistischen Ensembles, das chirale Moleküle nur einer Sorte enthält, pseudoskalare Eigenschaften des einzelnen chiralen Moleküls, d.h. Eigenschaften, deren Zahlenwert unabhängig ist von der Lage und Orientierung des Moleküls und für den Antipoden denselben Betrag aber entgegengesetztes Vorzeichen hat.

Für eine Klasse chiraler Moleküle mit einem gemeinsamen achiralen Molekülgerüst als Klassenmerkmal und achiralen Liganden von der Symmetrie der Lagegruppe werden pseudoskalare Eigenschaften durch pseudoskalare Funktionen der Liganden und ihrer Verteilung auf die Gerüstplätze, sog. Chiralitätsfunktionen [15] , beschrieben. In der vorliegenden Arbeit werden für die Klasse der Allenderivate Näherungsansätze für die Chiralitätsfunktion der Rotationsstärke, einem der Elliptizität verwandten Maß des Zirkulardichroismus, quantenmechanisch abgeleitet. Die theoretischen Grundlagen, die im Folgenden skizziert werden, bilden die Theorie der optischen Aktivität absorbierender Medien [11,12,13] und die algebraische Analyse des Chiralitätsphänomens [14,15,16] .

2. Die Rotationsstärke

Als einfachster Elementarprozeß der Wechselwirkung zwischen Licht und Medium, der zum Phänomen des Zirkulardichroismus beiträgt, kann die Absorption eines zirkular polarisierten Photons durch ein chirales Molekül betrachtet werden. Die links- und rechtszirkular polarisierten Photonen eines linear polarisierten monochromatischen Lichtstrahles sind chiral und verhalten sich wie Bild und Spiegelbild; sie können daher von einem Molekül, mit dem sie in Wechselwirkung treten, dann und nur dann unterschieden werden, wenn dieses Molekül ebenfalls chiral ist. Dieses Verhalten besitzt eine Parallele in den chemischen Reaktionen racemischer Gemische, deren enantiomere Komponenten nur von einem Reaktionspartner unterschieden werden, der selbst Chiralität aufweist. Beide Phänomene finden ihre Erklärung in der Spiegelungsinvarianz der Wechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern.

Befindet sich das Molekül vor der Reaktion mit einem Photon der Energie $h\nu$ im Grundzustand $|0\rangle$ der Energie E_0, und gibt es einen angeregten Zustand $|n\rangle$ der Energie E_n, mit der die Frequenzbedingung $E_n - E_0 = h\nu$ annähernd erfüllt ist, so kann das Molekül unter Absorption des Photons in den angeregten Zustand übergehen. Die Übergangswahrscheinlichkeit hat für die Reaktion eines chiralen Moleküls mit links- und rechtszirkular polarisierten Photonen derselben Energie verschiedene Werte. Daher unterscheiden sich die Absorptionskoeffizienten $k_l(\nu)$ und $k_r(\nu)$ eines optisch aktiven Mediums für die links- und rechtszirkular polarisierten Komponenten eines Lichtstrahles der Frequenz ν. Ihre Intensitäten $J_{0l} = J_{0r} = J_0$ vermindern sich beim Durchdringen eines Mediums der Dicke d gemäß

$$J_{l,r}(\nu) = J_0 e^{-k_{l,r}(\nu) d} .$$

Der linear polarisierte Lichtstrahl - das racemische Gemisch zirkular polarisierter Photonen - weist daher beim Austritt aus dem Medium elliptische Polarisation auf - die schwächer absorbierte Photonensorte liegt im Überschuß vor. Seine Elliptizität $\theta(\nu)$ ist in sehr guter Näherung gegeben durch die Differenz der Absorptionskoeffizienten

$$\theta(\nu) = \frac{1}{4} \{ k_l(\nu) - k_r(\nu) \} .$$

Stellt man die durch den Übergang eines Moleküls aus seinem Grundzustand $|0\rangle$ in einen angeregten Zustand $|n\rangle$ bedingte Elliptizität $\theta_n(\nu)$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ des eingestrahlten Lichtes dar, so ergibt sich annähernd eine Gaußsche Glockenkurve. Sie nimmt ihren Extremwert bei einer Wellenlänge λ_n an, die in guter Näherung der Anregungsenergie $E_n - E_0$ entspricht und strebt mit zunehmender Differenz $|\lambda - \lambda_n|$ gegen Null.

Die Absorption eines Moleküls im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich entspricht elektronischen Übergängen. Auf Grund der Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung beobachtet man jedoch nicht das Linienspektrum, das den elektronischen Übergängen bei starrem

Kerngerüst entspräche, sondern ein Bandenspektrum. Die Form der Absorptionsbande eines elektronischen Überganges hängt von der Kernbewegung ab, während ihre Lage und integrierte Intensität im wesentlichen allein durch die elektronische Bewegung bestimmt sind. Eine quantenmechanische Berechnung der einem elektronischen Übergang zugeordneten Elliptizität muß daher die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung berücksichtigen.

Moffitt und Moscowitz [11] haben unter sehr allgemeinen Voraussetzungen eine Theorie der optischen Aktivität absorbierender Medien entwickelt und finden für die Elliptizität $\Theta_n(\nu)$, die durch den Übergang eines chiralen Moleküls aus seinem elektronischen Grundzustand $|0\rangle$ in den elektronisch angeregten Zustand $|n\rangle$ hervorgerufen wird, den folgenden Ausdruck, der für Lösungen chiraler Moleküle in einem achiralen Lösungsmittel gültig ist

$$(1) \qquad \Theta_n(\nu) = \frac{8\pi^3 N\nu}{3hc} R_n F_n(\nu) \; .$$

Hierbei bezeichnet N die Anzahl der chiralen Moleküle in der Volumeneinheit, h ist die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit. R_n , die Rotationsstärke, ist eine charakteristische Konstante des Überganges, die allein von elektronischen Eigenschaften des Moleküls abhängt. Der Formfaktor $F_n(\nu)$ bestimmt die Gestalt der Elliptizitätsbande.

Die Rotationsstärke R_n des Überganges ist als Maß für die integrierte Intensität der Bande wie folgt definiert

$$(2) \qquad R_n = \frac{3hc}{8\pi^3 N} \int_0^\infty \frac{\Theta_n(\nu)}{\nu} \, d\nu \; .$$

Bei dieser Definition bleibt die Lorentzkorrektur für das elektromagnetische Feld im Inneren eines Mediums unberücksichtigt. Sie kann im Bedarfsfall durch einen Zahlenfaktor $(n_0^2+2)/3$ in Rechnung gestellt werden, wobei n_0 näherungsweise der Brechungsindex des reinen Lösungsmittels bei einer mittleren Frequenz der Bande ist.

Ebenso wie die Elliptizität ist die Rotationsstärke eines elektronischen Überganges eine pseudoskalare Eigenschaft eines Moleküls; ihr Wert hat für den entsprechenden Übergang des Antipoden denselben Betrag, aber entgegengesetztes Vorzeichen. Dieses Transformationsverhalten unter Spiegelungen ist aus dem quantenmechanischen Ausdruck für die Rotationsstärke unmittelbar ersichtlich.

$$R_n = \mathrm{Im} \langle o|\vec{m}|n\rangle \cdot \langle n|\vec{\mu}|o\rangle \quad . \tag{3}$$

Hierbei ist $\vec{m}$ der Operator des elektrischen, $\vec{\mu}$ der des magnetischen Dipolmomentes. Die Matrixelemente $\langle o|\vec{m}|n\rangle$ und $\langle n|\vec{\mu}|o\rangle$ werden gebildet mit den Eigenfunktionen $|o\rangle$ und $|n\rangle$ des elektronischen Hamiltonoperators+) des Moleküls, die seinem Grundzustand und dem jeweils betrachteten angeregten Zustand entsprechen. Im bezeichnet den Imaginärteil des nachstehenden skalaren Produktes, der Punkt symbolisiert die skalare Multiplikation von Vektoren.

Das elektronische Dipolmoment ist ein polarer, das magnetische Dipolmoment hingegen ein axialer Vektor; ihr skalares Produkt transformiert sich daher wie ein Pseudoskalar, d.h. es ist invariant unter Drehungen und wechselt bei Spiegelungen das Vorzeichen.

Die Gültigkeit von (3) setzt voraus, daß Grund- und angeregter Zustand nicht entartet sind. Da chirale Allenderivate im allgemeinen keine räumliche Symmetrie (allenfalls aber C_2 -Symmetrie) besitzen, ist bei gerader Elektronenzahl jeder Zustand einfach, bei ungerader Elektronenzahl hingegen zweifach, sofern wir von zufälliger Entartung absehen. Im Fall ungerader Elektronenzahl ist der Ausdruck für die Rotationsstärke durch eine Summe über linear unabhängige Zustände zu ersetzen.

+) In den elektronischen Hamiltonoperator gehen die Atomkerne als klassische Teilchen ein, die in der dem Grundzustand entsprechenden Gleichgewichtslage fixiert sind.

Organische Moleküle, die keine schweren Atome enthalten, lassen sich in sehr guter Näherung durch einen spinfreien Hamiltonoperator beschreiben. In dieser Näherung trägt der Spinanteil des magnetischen Momentes zur Rotationsstärke nichts bei. Da der Spinoperator $\vec{S}$ mit dem Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ des Moleküls kommutiert, ergibt sich für seine Matrixelemente wegen $E_n \langle n|\vec{S}|0\rangle =$ $\langle n|\mathcal{H}\vec{S}|0\rangle = \langle n|\vec{S}\mathcal{H}|0\rangle = E_0\langle n|\vec{S}|0\rangle$ die Identität $(E_n - E_0)\langle n|\vec{S}|0\rangle = 0$. Für $E_n \neq E_0$ folgt daher $\langle n|\vec{S}|0\rangle = 0$.

Im Besitz des quantenmechanischen Ausdruckes für die Rotationsstärke kann man bei hinreichend genauer Kenntnis der Wellenfunktionen eines Moleküls dessen Rotationsstärken berechnen. Abgesehen von seinen numerischen Schwierigkeiten führt dieses Vorgehen zu keiner besseren Einsicht in die Abhängigkeit der Rotationsstärke eines Moleküls von seinen Bausteinen und ihrer Anordnung als die Messung. Nichtnumerische quantenmechanische Diskussionen der Rotationsstärke, die geeignet sind, solche Einsichten zu vermitteln, kommen naturgemäß nicht ohne modellhafte Vereinfachungen aus. Eine solche Modellvorstellung beinhaltet der Begriff des Chromophors.

Bei organischen Molekülen lassen sich häufig gewisse elektronische Übergänge näherungsweise einer bestimmten Gruppierung von Atomen, einem "Chromophor", zuschreiben. Im Fall der Allenderivate ist das kumulierte Doppelbindungssystem des Stammkohlenwasserstoffs geeignet, diese Rolle zu übernehmen. Ist die chromophore Gruppe achiral, so liegt es nahe, einen solchen elektronischen Übergang als einen vom Rest des Moleküls gestörten Übergang des Chromophors zu behandeln. Seine optische Aktivität kommt dann erst auf Grund der Chiralität der Störung zustande. Als Werkzeug für dieses Verfahren bietet sich die quantenmechanische Störungsrechnung an.

Für die aus der Literatur bekannten Arbeiten mit einem Ansatz dieser Art, z.B. [2,3,4,8,9,20,21] ist die Beschränkung auf die Störungsrechnung erster Ordnung charakteristisch. Wie bereits eine quantenmechanische Behandlung der optischen Drehung von Methanderivaten [5] im Sinne der Theorie der Chiralitätsfunktionen [15] zeigte, ist jedoch die Ordnung der Störungsrechnung ein fragwürdiges Kriterium für die Kompetenz eines Ansatzes. Für zahlreiche Molekülklassen gilt, daß die erste Ordnung die optische Aktivität gerade der einfachsten

chiralen Moleküle nicht beschreibt. Das trifft auch für die Klasse der Allenderivate zu.

Zur Charakterisierung der einfachsten Allenderivate, die im folgenden D_{2d}-Derivate genannt werden, legen wir die Aufteilung eines Moleküls in Gerüst und Liganden zugrunde. Im Fall des Allens besteht das Gerüst aus drei Kohlenstoffatomen; es besitzt vier D_{2d}-symmetrisch angeordnete Plätze für Liganden entsprechend Abb. 1.

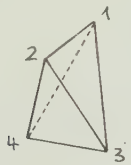

Abb. 1

Allenderivate mit einzähnigen Substituenten sollen D_{2d}-Derivate heißen, wenn jeder der substituierten Liganden eine Spiegelebene besitzt und so am Gerüst fixiert ist, daß diese Spiegelebene mit derjenigen Spiegelebene des Gerüstes zusammenfällt, die den jeweiligen Gerüstplatz enthält. D_{2d}-Derivate mit vier gleichartigen Liganden haben daher die Symmetrie des Gerüstes.

D_{2d}-Derivate, bei denen nicht zwei gleiche Liganden in einer Spiegelebene des Gerüstes liegen, sind chiral und damit optisch aktiv. Wie bereits erwähnt, verschwindet die Rotationsstärke von D_{2d}-Derivaten in der ersten störungstheoretischen Ordnung. Der Zirkulardichroismus der D_{2d}-Derivate läßt sich erst in der zweiten Ordnung beschreiben, während die erste Ordnung nur bei solchen Molekülen einen Beitrag gibt, bei denen Abweichungen von der Geometrie der D_{2d}-Derivate vorliegen. Insoweit diese Abweichungen gering sind - beispielsweise sollten sich Allenderivate mit frei drehbaren achiralen Liganden in guter Näherung wie D_{2d}-Derivate verhalten - liefert die erste Ordnung nur eine Korrektur, während die optische Aktivität im wesentlichen durch die Resultate der zweiten Ordnung für D_{2d}-Derivate beschrieben wird.

Diese Schlüsse lassen sich ohne explizite Durchführung der Störungsrechnung bereits aus Ergebnissen der algebraischen Analyse des Chiralitätsphänomens von Ruch und Schönhofer [14,15,16] ziehen.

3. Chiralitätsfunktionen für D_{2d} -Derivate

Chiralitätsfunktionen beschreiben pseudoskalare Eigenschaften von Molekülen mit einem gemeinsamen Molekülgerüst als Klassenmerkmal und Liganden der Symmetrie der Lagegruppe in Abhängigkeit von der Natur der Liganden und ihrer Verteilung auf die Gerüstplätze.

Eine Chiralitätsfunktion $F(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4)$ für die Klasse der D_{2d} -Derivate mit Liganden der Sorten $\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4$ auf den Gerüstplätzen 1,2,3,4 ist definiert durch ihr Transformationsverhalten gegenüber den Deckoperationen des Molekülgerüstes: Sie ist invariant unter Drehungen und wechselt bei Spiegelungen das Vorzeichen. Den Deckoperationen aus der Symmetriegruppe D_{2d} des Gerüstes entsprechen, an einem Molekül ausgeübt, umkehrbar eindeutig Permutationen der Liganden am festgehaltenen Gerüst (vgl. Anhang). Das pseudoskalare Transformationsverhalten einer Chiralitätsfunktion für D_{2d} -Derivate drückt sich daher in der folgenden Identität aus:

$$F(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4) = F(\ell_2,\ell_1,\ell_4,\ell_3) = F(\ell_3,\ell_4,\ell_2,\ell_1) = F(\ell_4,\ell_3,\ell_1,\ell_2) =$$
$$= -F(\ell_1,\ell_2,\ell_4,\ell_3) = -F(\ell_2,\ell_1,\ell_3,\ell_4) = -F(\ell_3,\ell_4,\ell_1,\ell_2) = -F(\ell_4,\ell_3,\ell_2,\ell_1) .$$

Die Kompetenz einer Chiralitätsfunktion hinsichtlich der Beschreibung von Chiralitätsphänomenen ist jedoch nur dann gesichert, wenn sie zusätzlich die Bedingung der qualitativen Vollständigkeit erfüllt, d.h. imstande ist, die pseudoskalaren Eigenschaften jedes chiralen Moleküls und jedes nichtracemischen Isomerengemisches darzustellen.

Eine qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion für die Klasse der D_{2d} -Derivate setzt sich aus zwei Komponenten unterschiedlicher Struktur zusammen:

$$F(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4) = F_1(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4) + F_2(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4) .$$

$F_2(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4)$ verschwindet für D_{2d} -Derivate mit zwei oder mehr gleichartigen Liganden, also auch für chirale Moleküle der in Abb. 2

dargestellten Typen.

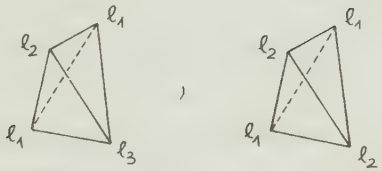

Abb. 2

Pseudoskalare Eigenschaften solcher D_{2d} -Derivate werden daher ausschließlich durch $F_1(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4)$ beschrieben.

$F_1(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4)$ andererseits erfüllt die Identität

$$F_1(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4) + F_1(\ell_1,\ell_3,\ell_4,\ell_2) + F(\ell_1,\ell_4,\ell_2,\ell_3) = 0$$

und ist daher nicht imstande, pseudoskalare Eigenschaften eines nichtracemischen Gemisches entsprechend Abb. 3 durch Superposition der Beiträge seiner Bestandteile darzustellen; hierfür ist die Komponente $F_2(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4)$ zuständig.

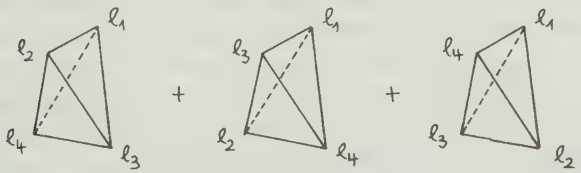

Abb. 3

Zur Entwicklung mathematisch einfacher Ansätze für die Komponenten einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion haben Ruch und Schönhofer zwei Verfahren angegeben [14] . Eines besteht in der Darstellung jeder Komponente durch eine Summe von Funktionen, die von möglichst wenigen Liganden abhängen. Für $F_1(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4)$ und $F_2(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4)$ ergeben sich nach diesem Verfahren die folgenden

Ansätze

$$(4) \quad \chi_1(l_1,l_2,l_3,l_4) = \varphi_1(l_1,l_3) + \varphi_1(l_2,l_4) - \varphi_1(l_1,l_4) - \varphi_1(l_2,l_3) \quad ,$$

$$(5) \quad \chi_2(l_1,l_2,l_3,l_4) = \varphi_2(l_1,l_2,l_3) - \varphi_2(l_2,l_3,l_4) + \varphi_2(l_3,l_4,l_1) - \varphi_2(l_4,l_1,l_2) \quad ,$$

wobei $\varphi_1(l_i,l_j)$ symmetrisch in den Argumenten ist, während $\varphi_2(l_i,l_j,l_k)$ invariant ist unter geraden Permutationen der Argumente und bei ungeraden Permutationen das Vorzeichen wechselt. Die besprochenen Eigenschaften der Komponenten $F_1(l_1,l_2,l_3,l_4)$ und $F_2(l_1,l_2,l_3,l_4)$ lassen sich an diesen Ansätzen verifizieren.

Die unterschiedliche Struktur der beiden Komponenten einer qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion legt den folgenden Versuch einer physikalischen Interpretation nahe.

Für den Sonderfall eines Gerüstes der Symmetrie T_d des regulären Tetraeders repräsentiert das Ensemble der Abb. 3 drei verschiedene Lagen desselben Moleküls. Die pseudoskalaren Eigenschaften derartiger Moleküle werden daher ausschließlich durch die Komponente $F_2(l_1,l_2,l_3,l_4)$ beschrieben. Mit zunehmender Abweichung eines D_{2d}-symmetrischen Gerüstes von der T_d-Symmetrie sollte daher die "tetraederartige" Komponente $F_2(l_1,l_2,l_3,l_4)$ an Bedeutung verlieren, $F_1(l_1,l_2,l_3,l_4)$ hingegen an Bedeutung gewinnen und im Grenzfall eines "extrem tetraederunähnlichen" Gerüstes für die pseudoskalaren Eigenschaften derartiger Moleküle allein maßgeblich sein. In Hinblick auf die optische Aktivität kommen die Allenderivate möglicherweise diesem Grenzfall nahe, denn das kumulierte Doppelbindungssystem das als Chromophor die Wechselwirkung mit Licht entscheidend bestimmt, ist von der T_d-Symmetrie weit entfernt. Tatsächlich hat sich experimentell zeigen lassen [17], daß die optische Drehung von Phenylallencarbonsäuren im Transparenzgebiet in vorzüglicher Näherung allein durch die Komponente $F_1(l_1,l_2,l_3,l_4)$ beschrieben wird. Einen weiteren Hinweis liefert die Störungsrechnung. Die Rotationsstärke der D_{2d}-Derivate ergibt sich in der zweiten Ordnung als Summe von 2-Liganden-Funktionen gemäß Ansatz (4), während der Ansatz (5) für die tetraederartige Komponente erst in der dritten Ordnung er-

halten wird. Wir können daher erwarten, daß die Vernachlässigung der tetraederartigen Komponente eine gute Näherung darstellt, und werden uns im Folgenden auf die Diskussion von Näherungsansätzen für die Komponente $F_1(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4)$ beschränken.

Zum Abschluß sollen Polynomansätze für die Komponente $F_1(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4)$ angegeben werden, die sich aus dem Ansatz (4) durch Spezialisierung der Funktionen $\varphi_1(\ell_i,\ell_j)$ erhalten lassen.

Die einfachste Wahl, $\varphi_1(\ell_i,\ell_j) = \varepsilon\,\lambda(\ell_i)\lambda(\ell_j)$ mit einem ligandenunabhängigen Vorzeichenfaktor $\varepsilon = \pm 1$ und reellen ligandenspezifischen Parametern $\lambda(\ell)$, führt zum sog. "Chiralitätsprodukt"

$$(6) \qquad \tilde{\chi}_1(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4) = \varepsilon\,[\lambda(\ell_1)-\lambda(\ell_2)][\lambda(\ell_3)-\lambda(\ell_4)] \;.$$

Bereits mit diesem Ansatz ließen sich die Meßwerte der optischen Drehung von Phenylallencarbonsäuren praktisch im Rahmen der experimentellen Fehlergrenze darstellen. Ein Polynom in mehreren ligandenspezifischen Parametern $\lambda_r(\ell), \kappa_r(\ell)$ erhält man mit $\varphi_1(\ell_i,\ell_j) = \sum_r \varepsilon_r \{\lambda_r(\ell_i)\kappa_r(\ell_j) + \lambda_r(\ell_j)\kappa_r(\ell_i)\}$:

$$(7) \qquad \hat{\chi}_1(\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4) = \sum_r \varepsilon_r \Big\{ [\lambda_r(\ell_1)-\lambda_r(\ell_2)][\kappa_r(\ell_3)-\kappa_r(\ell_4)] + [\kappa_r(\ell_1)-\kappa_r(\ell_2)][\lambda_r(\ell_3)-\lambda_r(\ell_4)] \Big\} \;.$$

Der Profit, den eine quantenmechanische Theorie der optischen Aktivität der Allenderivate aus der algebraischen Analyse des Chiralitätsphänomens zieht, liegt auf der Hand. Im Konzept der D_{2d}-Derivate ist die grundlegende Struktur dieser Verbindungsklasse erfaßt. Die algebraische Struktur der Chiralitätsfunktionen liefert wertvolle Hinweise für die quantenmechanische Behandlung. Näherungsansätze für Chiralitätsfunktionen wie (4),(5),(6),(7) vermitteln eine Vorstellung von der Form der Ergebnisse.

Im Folgenden werden im Rahmen verschiedener Modellvorstellungen Nä-

herungsansätze für die Rotationsstärke der D_{2d}-Derivate abgeleitet. Dabei wird sich die Orientierung an den besprochenen Struktureinsichten als äußerst vorteilhaft erweisen.

II Die quantenmechanische Behandlung

1. Das Modell

Eine Diskussion der Rotationsstärke von D_{2d} -Derivaten in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten und ihrer Anordnung muß sich auf eine modellhafte Zerlegung eines Moleküls in Gerüst und Liganden beziehen. Diese Zerlegung dokumentiert sich in der Wahl eines Modells für den Hamiltonoperator der D_{2d} -Derivate und gewissen Voraussetzungen über seine Eigenfunktionen.

Es gibt Hinweise dafür, daß an den elektronischen Übergängen von Allenderivaten die Bindungen zwischen dem Kohlenstoffskelett und den Substituenten wesentlich beteiligt sind. Da in der folgenden Behandlung das Gerüst zugleich die Rolle des Chromophors übernehmen soll, liegt es nahe, das Allenmolekül selbst als Gerüst der Allenderivate einzuführen. Als Liganden betrachten wir die Substituenten ohne ihr an der Bindung an das Allenskelett beteiligtes Valenzelektron und vermindern die Kernladung des Atoms, durch das ein Substituent an das Allenskelett gebunden ist, um eine Elementarladung. Sofern die Lage eines solchen Kernes von der eines Protons beim Allen nur wenig abweicht, wird damit näherungsweise eine Zerlegung seiner Ladung in diejenigen Anteile zum Ausdruck gebracht, die auf Grund von Abschirmungen von den Elektronen des Gerüstes bzw. des Liganden wahrgenommen werden. Betrachten wir also ein D_{2d} -Derivat als in dieser Weise in Gerüst und Liganden zerlegt, so haben wir vier Protonen zusätzlich eingeführt und dafür die Kernladungen der vier an das Allenskelett gebundenen Ligandenatome um je eine Elementarladung vermindert; die Ladungsverteilung der Atomkerne ist damit nur geringfügig verändert worden. Wir dürfen daher erwarten, daß der dieser Zerlegung entsprechende Hamiltonoperator eine gute Näherung für den Hamiltonoperator der D_{2d} -Derivate darstellt.

Für $i = 0,1,2,3,4$ bezeichne $\mathcal{H}_i$ den elektronischen Hamiltonoperator des Gerüstes bzw. der Liganden an den Plätzen 1,2,3 und 4, $\mathcal{H}_{ij}$ den Operator der Coulombwechselwirkung zwischen den entsprechenden Teilsystemen. Die Wechselwirkung zwischen Atomkernen ist in $\mathcal{H}_{ij}$ nicht enthalten. Für die besprochene Zerlegung der D_{2d} -Derivate in Gerüst und Ligan-

den hat der Hamiltonoperator die Gestalt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{V}$$

mit $$\mathcal{H}^{(0)} = \sum_{i}^{0,14} \mathcal{H}_i$$

und $$\mathcal{V} = \sum_{i<j}^{0,14} \mathcal{H}_{ij} \quad .$$

Wir werden im Folgenden die Wechselwirkung $\mathcal{V}$ als Störung von $\mathcal{H}^{(0)}$ betrachten und Eigenzustände von $\mathcal{H}$ aus Eigenzuständen von $\mathcal{H}^{(0)}$ näherungsweise mit Hilfe der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie berechnen.

Die Eigenfunktionen und Eigenwerte von $\mathcal{H}^{(0)}$ sind Produkte von Eigenfunktionen bzw. Summen von Eigenwerten der Hamiltonoperatoren $\mathcal{H}_i$ der Teilsysteme:

$$\mathcal{H}^{(0)} |s\rangle^{(0)} = E_s^{(0)} |s\rangle^{(0)} \quad ,$$

$$|s\rangle^{(0)} = |s_0 s_1 s_2 s_3 s_4\rangle = |s_0\rangle|s_1\rangle|s_2\rangle|s_3\rangle|s_4\rangle \quad ,$$

$$E_s^{(0)} = E_{s_0} + E_{s_1} + E_{s_2} + E_{s_3} + E_{s_4} \quad ,$$

mit $$\mathcal{H}_i |s_i\rangle = E_{s_i} |s_i\rangle \quad .$$

Im Folgenden beschränken wir uns auf die Behandlung elektronischer Übergänge von D_{2d}-Derivaten, die sich als durch die Wechselwirkung mit den Liganden gestörte Übergänge des Allenchromophors auffassen lassen. Wir setzen daher voraus, daß die Liganden im jeweils betrachteten Absorptionsgebiet des Chromophors transparent sind und diskutieren Übergänge aus dem Grundzustand $|0\rangle$ in angeregte Zustände $|n\rangle$ des Modelloperators $\mathcal{H}$, die sich in der Näherung $\mathcal{H}^{(0)}$ der nicht wechselwirkenden Teilsysteme als Übergänge aus dem Grundzustand $|0\rangle^{(0)} = |0_0 0_1 0_2 0_3 0_4\rangle$ in Zustände $|n\rangle^{(0)} = |n_0 0_1 0_2 0_3 0_4\rangle$ darstellen, in denen

ausschließlich der Chromophor angeregt ist. In dem Spektralbereich, der Messungen des Zirkulardichroismus zugänglich ist, liegen nur die Übergänge des Allens aus dem $^1A_1$ - Grundzustand in die ersten vier angeregten Singlettzustände $^1A_1, ^1A_2, ^1B_1, ^1B_2$. Hierbei bezeichnen die Symbole A_1, A_2, B_1, B_2 irreduzible Darstellungen der Symmetriegruppe D_{2d} des Allens. Theoretische Behandlungen, z.B. [19] , des Allenspektrums ergeben für die angeregten Zustände die Reihenfolge $^1A_2 < ^1B_1 < ^1B_2$; die relative Lage des angeregten $^1A_1$ - Zustandes variiert. Den Übergängen in den $^1A_2$ - und $^1B_2$ - Zustand entsprechen Absorptionsmaxima bei ca. 230 nm bzw. ca. 170 nm.

Es sei darauf hingewiesen, daß eine störungstheoretische Behandlung dieser Form nicht a priori die Vernachlässigung von "Austauscheffekten" zwischen Teilsystemen impliziert. Wenn die Störungsrechnung konvergiert, liefert sie im Grenzfall unendlicher Ordnung exakte Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamiltonoperators. Die so erhaltenen Eigenfunktionen sind jedoch im allgemeinen nicht total antimetrisch in den Elektronenkoordinaten, genügen also nicht dem Pauliprinzip; sie werden erst durch Antimetrisierung in physikalisch zulässige Eigenfunktionen überführt. Dasselbe gilt für approximative Eigenfunktionen, die aus einer Störungsrechnung endlicher Ordnung resultieren. Wir werden im Folgenden darauf verzichten, solche Funktionen zu antimetrisieren und damit insofern von "Austauscheffekten" absehen, als wir die Überlappung von Wellenfunktionen verschiedener Teilsysteme verbachlässigen.+)

2. Störungsrechnung nullter Ordnung

Entsprechend der Zerlegung der D_{2d}-Derivate in den Chromophor und Liganden zerfallen Summen von Einteilchenoperatoren in Summen über

---

+) Zur Diskussion von Matrixelementen eines Einelektronenoperators genügt es, die Wellenfunktionen verschiedener Teilsysteme als "stark orthogonal" [10] vorauszusetzen.

die Teilchen dieser Teilsysteme. So gilt für das elektrische Moment $\vec{m}$ und das magnetische Moment $\vec{\mu}$ eines D_{2d}-Derivates

$$\vec{m} = \sum_{i}^{0,14} \vec{m}_i \quad , \quad \vec{\mu} = \sum_{i}^{0,14} \vec{\mu}_i \quad .$$

Dabei beziehen sich die Vektoroperatoren $\vec{m}_i$ bzw. $\vec{\mu}_i$ für alle Teilsysteme auf einen gemeinsamen Ursprung, den wir in das zentrale Kohlenstoffatom des Allenskeletts legen.

Nach dieser Vorbemerkung läßt sich die Rotationsstärke R_n eines Überganges aus dem Grundzustand $|0\rangle$ in den angeregten Zustand $|n\rangle$ eines D_{2d}-Derivates in nullter störungstheoretischer Ordnung, d.h. in der Näherung $\mathcal{H}^{(0)}$ der unabhängigen Teilsysteme, sofort angeben. Setzen wir voraus, daß die Grundzustände $|0_i\rangle$ der Liganden ebenso wie der Grundzustand $|0_0\rangle$ und der angeregte Zustand $|n_0\rangle$ des Chromophors nicht entartet sind, so gehören auch die Produktzustände $|0\rangle^{(0)} = |0_0 0_1 0_2 0_3 0_4\rangle$ und $|n\rangle^{(0)} = |n_0 0_1 0_2 0_3 0_4\rangle$ - von zufälliger Entartung abgesehen - zu einfachen Eigenwerten von $\mathcal{H}^{(0)}$. Die nullte störungstheoretische Ordnung $R_n^{(0)}$ der Rotationsstärke ist damit gegeben als

$$R_n^{(0)} = \mathrm{Im}\, {}^{(0)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)} \quad .$$

Mit der Zerlegung von $\vec{m}$ und $\vec{\mu}$ in Operatoren der Teilsysteme folgt

$$R_n^{(0)} = \sum_{i,j}^{0,14} \mathrm{Im}\, {}^{(0)}\langle 0|\vec{m}_i|n\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle n|\vec{\mu}_j|0\rangle^{(0)} \quad .$$

Für die mit Produktfunktionen $|s\rangle^{(0)} = |s_0 s_1 s_2 s_3 s_4\rangle$, $|t\rangle^{(0)} = |t_0 t_1 t_2 t_3 t_4\rangle$ gebildeten Matrixelemente eines Operators O_i des i-ten Teilsystems gilt

$${}^{(0)}\langle s|O_i|t\rangle^{(0)} = \langle s_i|O_i|t_i\rangle \prod_{k \neq i}^{0,14} \delta_{s_k t_k} \quad .$$

Wir notieren daher

$$
\begin{aligned}
{}^{(0)}\langle 0|\vec{m}_i|n\rangle^{(0)} &= {}^{(0)}\langle n|\vec{\mu}_i|0\rangle^{(0)} = 0 \quad \text{für } i = 1,2,3,4 \;, \\
{}^{(0)}\langle 0|\vec{m}_0|n\rangle^{(0)} &= \langle 0_0|\vec{m}_0|n_0\rangle \;, \\
{}^{(0)}\langle n|\vec{\mu}_0|0\rangle^{(0)} &= \langle n_0|\vec{\mu}_0|0_0\rangle
\end{aligned}
$$

und erhalten damit

$$
R_n^{(0)} = \mathrm{Im}\,\langle 0_0|\vec{m}_0|n_0\rangle \cdot \langle n_0|\vec{\mu}_0|0_0\rangle \;.
$$

In nullter Ordnung ergibt sich somit die Rotationsstärke des Überganges $|0\rangle \rightarrow |n\rangle$ eines D_{2d}-Derivates als Rotationsstärke des entsprechenden Überganges $|0_0\rangle \rightarrow |n_0\rangle$ des Chromophors; da der Chromophor achiral ist, verschwindet sie. Dieses Resultat läßt sich mit den Auswahlregeln für Matrixelemente des elektrischen und magnetischen Dipolmoments (siehe Anhang 1) auch formal erhalten: Transformieren sich die Zustände $|0_0\rangle$ und $|n_0\rangle$ nach eindimensionalen Darstellungen der Gruppe D_{2d}, so sind die Vektoren $\langle 0_0|\vec{m}_0|n_0\rangle$ und $\langle n_0|\vec{\mu}_0|0_0\rangle$ nicht beide von Null verschieden. Mithin gilt

$$
R_n^{(0)} = 0 \;.
$$

Die Gruppe D_{2d} besitzt neben den eindimensionalen Darstellungen A_1, A_2, B_1, B_2 auch eine irreduzible Darstellung E der Dimension zwei. Gehört ein angeregter Zustand eines D_{2d}-Derivates in der Näherung der unabhängigen Teilsysteme zu einem ^1E-Term des Chromophors, so muß der entsprechende Zustand $|n_0\rangle$ störungsadaptiert gewählt werden. Es zeigt sich dann, daß auch in diesem Fall die Rotationsstärke in nullter Ordnung verschwindet. Da Übergänge des Allens aus dem Grundzustand in ^1E-Zustände in einem experimentell nicht zugänglichen Spektralbereich liegen, und da andererseits die Störungsrechnung im Entartungsfall zu vergleichsweise unübersichtlichen Formeln führt, verzichten wir auf die Diskussion entsprechender Übergänge bei D_{2d}-Derivaten.

3. Störungsrechnung erster Ordnung

Bezeichnen $|r\rangle^{(\sigma)}$ und $|s\rangle^{(\tau)}$ die Korrekturen σ-ter bzw. τ-ter störungstheoretischer Ordnung der Zustände $|r\rangle^{(0)}$ und $|s\rangle^{(0)}$, so ist die Korrektur ϱ-ter Ordnung $[\langle r|0|s\rangle]^{(\varrho)}$ eines Matrixelements ${}^{(0)}\langle r|0|s\rangle^{(0)}$ gegeben als

$$[\langle r|0|s\rangle]^{(\varrho)} = \sum_{\substack{\sigma,\tau \\ \sigma+\tau=\varrho}}^{0,\varrho} {}^{(\sigma)}\langle r|0|s\rangle^{(\tau)} .$$

Entsprechend ist die Korrektur ν-ter Ordnung eines Produktes zweier Matrixelemente definiert:

$$[\langle r|0|s\rangle\langle t|0'|u\rangle]^{(\nu)} = \sum_{\substack{\kappa,\lambda \\ \kappa+\lambda=\nu}}^{0,\nu} [\langle r|0|s\rangle]^{(\kappa)}[\langle t|0'|u\rangle]^{(\lambda)} .$$

Die Korrektur erster Ordnung $R_n^{(1)}$ der Rotationsstärke lautet also

$$R_n^{(1)} = \mathrm{Im}\left\{ [\langle 0|\vec{m}|n\rangle]^{(1)} \cdot [\langle n|\vec{\mu}|0\rangle]^{(0)} + [\langle 0|\vec{m}|n\rangle]^{(0)} \cdot [\langle n|\vec{\mu}|0\rangle]^{(1)} \right\}$$

mit $$[\langle 0|\vec{m}|n\rangle]^{(1)} = {}^{(1)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(1)}$$

und $$[\langle n|\vec{\mu}|0\rangle]^{(1)} = {}^{(1)}\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(1)} .$$

In nullter Ordnung kennen wir die Matrixelemente bereits:

$$[\langle 0|\vec{m}|n\rangle]^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(0)} = \langle 0_0|\vec{m}_0|n_0\rangle ,$$

$$[\langle n|\vec{\mu}|0\rangle]^{(0)} = {}^{(0)}\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)} = \langle n_0|\vec{\mu}_0|0_0\rangle .$$

Mit den Ausdrücken für $|0\rangle^{(1)}$ und $|n\rangle^{(1)}$,

$$|0\rangle^{(1)} = -\sum_r{}' |r\rangle^{(0)} \frac{{}^{(0)}\langle r|v|0\rangle^{(0)}}{E_r^{(0)} - E_0^{(0)}} ,$$

$$|n\rangle^{(1)} = -\sum_s{}' |s\rangle^{(0)} \frac{{}^{(0)}\langle s|v|n\rangle^{(0)}}{E_s^{(0)} - E_n^{(0)}} ,$$

erhalten wir zunächst

$$
\begin{aligned}
{}^{(1)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(0)} &= -\sum_r{}' \frac{{}^{(0)}\langle o|v|r\rangle^{(0)}}{E_r^{(0)}-E_o^{(0)}}\ {}^{(0)}\langle r|\vec{m}|n\rangle^{(0)} \quad , \\
{}^{(0)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(1)} &= -\sum_s{}' \frac{{}^{(0)}\langle s|v|n\rangle^{(0)}}{E_s^{(0)}-E_n^{(0)}}\ {}^{(0)}\langle o|\vec{m}|s\rangle^{(0)} \quad , \\
{}^{(0)}\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(1)} &= -\sum_r{}' \frac{{}^{(0)}\langle r|v|o\rangle^{(0)}}{E_r^{(0)}-E_o^{(0)}}\ {}^{(0)}\langle n|\vec{\mu}|r\rangle^{(0)} \quad , \\
{}^{(1)}\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(0)} &= -\sum_s{}' \frac{{}^{(0)}\langle n|v|s\rangle^{(0)}}{E_s^{(0)}-E_n^{(0)}}\ {}^{(0)}\langle s|\vec{\mu}|o\rangle^{(0)} \quad .
\end{aligned}
$$

Dabei haben wir von der Relation $\langle r|O|s\rangle = \langle s|O|r\rangle^*$ für die Matrixelemente eines hermiteschen Operators O Gebrauch gemacht. Die weiteren Umformungen der vier Terme erfolgen nach demselben Muster; wir diskutieren daher stellvertretend das Matrixelement ${}^{(1)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(0)}$. Mit den Relationen

$$
\begin{aligned}
{}^{(0)}\langle o|v|r\rangle^{(0)} &= \sum_{i<j}^{0,4} \langle o_j o_i|\mathcal{K}_{ij}|r_i r_j\rangle \prod_{k\neq i,j}^{0,4} \delta_{o_k r_k} \quad , \\
{}^{(0)}\langle r|\vec{m}|n\rangle^{(0)} &= \sum_k^{0,4} \langle r_k|\vec{m}_k|n_k\rangle \prod_{\lambda\neq k}^{0,4} \delta_{r_\lambda n_\lambda}
\end{aligned}
$$

folgt

$$
{}^{(1)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(0)} = -\sum_{i<j}^{0,4}\sum_k^{0,4}\sum_r{}' \frac{\langle o_j o_i|\mathcal{K}_{ij}|r_i r_j\rangle}{E_r^{(0)}-E_o^{(0)}} \langle r_k|\vec{m}_k|n_k\rangle \prod_{k\neq i,j}^{0,4} \delta_{o_k r_k} \prod_{\lambda\neq k}^{0,4} \delta_{r_\lambda n_\lambda} .
$$

Alle Summanden mit $i\neq 0$ verschwinden, denn bei $i\neq 0$ und $k\neq 0$ tritt der Faktor $\delta_{o_0 r_0}\delta_{r_0 n_0} = 0$ auf, bei $i\neq 0$ und $k=0$ entsteht der Faktor $\prod_\sigma^{0,4} \delta_{r_\sigma o_\sigma}$ und führt zum Verschwinden, da der Zwischenzustand

$|r\rangle^{(0)} = |o\rangle^{(0)}$ bei der Summation ausgeschlossen ist. Die weitere Auswertung ergibt

$$
\begin{aligned}
{}^{(1)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(0)} = &- \sum_{j}^{1,4} \sum_{r_0}{}' \frac{\langle o_j o_0|\mathcal{H}_{oj}|r_0 o_j\rangle}{E_{r_0}-E_{o_0}} \langle r_0|\vec{m}_0|n_0\rangle \\
&- \sum_{j}^{1,4} \sum_{r_j} \frac{\langle o_j o_0|\mathcal{H}_{oj}|n_0 r_j\rangle}{E_{n_0}-E_{o_0}+E_{r_j}-E_{o_j}} \langle r_j|\vec{m}_j|o_j\rangle \\
&- \sum_{j}^{1,4} \sum_{k\neq j}^{1,4} \frac{\langle o_j o_0|\mathcal{H}_{oj}|n_0 o_j\rangle}{E_{n_0}-E_{o_0}} \langle o_k|\vec{m}_k|o_k\rangle .
\end{aligned}
$$

Insgesamt erhalten wir

$$
\begin{aligned}
[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(1)} = &- \sum_{j}^{1,4} \Bigg\{ \sum_{r_0}{}' \frac{\langle o_j o_0|\mathcal{H}_{oj}|r_0 o_j\rangle}{E_{r_0}-E_{o_0}} \langle r_0|\vec{m}_0|n_0\rangle \\
&+ \sum_{s_0}{}' \frac{\langle o_j s_0|\mathcal{H}_{oj}|n_0 o_j\rangle}{E_{s_0}-E_{n_0}} \langle o_0|\vec{m}_0|s_0\rangle \\
&+ \sum_{r_j} \frac{\langle o_j o_0|\mathcal{H}_{oj}|n_0 r_j\rangle}{E_{n_0}-E_{o_0}+E_{r_j}-E_{o_j}} \langle r_j|\vec{m}_j|o_j\rangle \\
&+ \sum_{s_j} \frac{\langle s_j o_0|\mathcal{H}_{oj}|n_0 o_j\rangle}{E_{o_0}-E_{n_0}+E_{s_j}-E_{o_j}} \langle o_j|\vec{m}_j|s_j\rangle \Bigg\} ,
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
[\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(1)} = &- \sum_{j}^{1,4} \Bigg\{ \sum_{r_0}{}' \frac{\langle o_j r_0|\mathcal{H}_{oj}|o_0 o_j\rangle}{E_{r_0}-E_{o_0}} \langle n_0|\vec{\mu}_0|r_0\rangle \\
&+ \sum_{s_0}{}' \frac{\langle o_j n_0|\mathcal{H}_{oj}|s_0 o_j\rangle}{E_{s_0}-E_{n_0}} \langle s_0|\vec{\mu}_0|o_0\rangle \\
&+ \sum_{r_j} \frac{\langle r_j n_0|\mathcal{H}_{oj}|o_0 o_j\rangle}{E_{n_0}-E_{o_0}+E_{r_j}-E_{o_j}} \langle o_j|\vec{\mu}_j|r_j\rangle \\
&+ \sum_{s_j} \frac{\langle o_j n_0|\mathcal{H}_{oj}|o_0 s_j\rangle}{E_{o_0}-E_{n_0}+E_{s_j}-E_{o_j}} \langle s_j|\vec{\mu}_j|o_j\rangle \Bigg\} .
\end{aligned}
$$

Die Skalarprodukte $[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(1)}\cdot[\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(0)}$, $[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(0)}\cdot[\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(1)}$ und damit auch die Rotationsstärke erster Ordnung $R_n^{(1)}$ ergeben sich als eine Summe von Ausdrücken, die von Eigenfunktionen, Eigenwerten und Operatoren abhängen, die den Chromophor und je einen Liganden betreffen. Aus der Theorie der Chiralitätsfunktionen wissen wir, daß nur Funktionen, die von mindestens zwei Liganden abhängen, in der Lage sind, pseudoskalare Eigenschaften von D_{2d}-Derivaten zu beschreiben. Wir schließen daher, daß für D_{2d}-Derivate die erste Ordnung der Rotationsstärke verschwindet.

Zu diesem Resultat gelangen wir auch auf einem anderen Weg. Wir betrachten zu jedem D_{2d}-Derivat $\{\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4\}$ mit Liganden der Sorten $\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4$ auf den Plätzen 1,2,3,4 die vier Derivate $\{\ell_1,H,H,H\}$, $\{H,\ell_2,H,H\}$, $\{H,H,\ell_3,H\}$ und $\{H,H,H,\ell_4\}$, in denen jeweils drei Plätze mit Wasserstoffatomen besetzt sind und denken daran, daß die Wasserstoffatome dem Chromophor zugerechnet werden. Bezeichnen wir Größen dieser vier Derivate mit Indizes $\{1\},\{2\},\{3\},\{4\}$, so gilt

$$[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(1)} = \sum_j^{1,4}\{j\}[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(1)},$$

$$[\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(1)} = \sum_j^{1,4}\{j\}[\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(1)},$$

$$[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(0)} = \{j\}[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(0)} \quad \text{für alle } j,$$

$$[\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(0)} = \{j\}[\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(0)} \quad \text{für alle } j.$$

Damit folgt

$$R_n^{(1)} = \sum_j^{1,4}\{j\}R_n^{(1)}.$$

Da die monosubstituierten D_{2d}-Derivate sämtlich achiral sind, verschwinden ihre Rotationsstärken in jeder störungstheoretischen Ordnung, und wir erhalten $R_n^{(1)} = 0$.

Schließlich läßt sich dieses Ergebnis durch Anwendung von Auswahl-

regeln auch formal bestätigen. Um das Prinzip dieses Verfahrens deutlich zu machen, genügt die Diskussion des Ausdrucks
$^{(1)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(0)}\cdot{}^{(0)}\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)}$:

Nach unseren Vorbemerkungen transformiert sich der Grundzustand $|0_0\rangle$ des Chromophors nach der identischen Darstellung A_1 der Gruppe D_{2d}. Das Matrixelement $\langle n_0|\vec{\mu}_0|0_0\rangle$ kann nur dann von Null verschieden sein, wenn der (voraussetzungsgemäß nicht entartete) angeregte Zustand $|n_0\rangle$ zur Darstellung A_2 gehört. Da der Vektor $\langle n_0|\vec{\mu}_0|0_0\rangle$ nur eine z-Komponente hat, verschwindet sein Skalarprodukt mit $\langle r_0|\vec{m}_0|n_0\rangle$ nur dann nicht, wenn sich der Zwischenzustand $|r_0\rangle$ nach der Darstellung B_1 transformiert. Betrachten wir nun ein Matrixelement $\langle 0_j 0_0|\mathcal{H}_{0j}|r_0 0_j\rangle$. Für alle j verhält sich $|0_0\rangle$ symmetrisch, $|r_0\rangle$ antimetrisch unter der Spiegelung an der Ebene durch das zentrale Kohlenstoffatom und den Gerüstplatz j. Der (nicht entartete) Grundzustand $|0_j\rangle$ des Liganden am Platz j transformiert sich unter dieser Spiegelung symmetrisch oder antimetrisch. In jedem Fall zeigen daher die Funktionen $|0_0 0_j\rangle$ und $|r_0 0_j\rangle$ unterschiedlichen Spiegelungscharakter, und damit verschwindet das Matrixelement der spiegelungsinvarianten Wechselwirkung $\mathcal{H}_{0j}$ zwischen diesen beiden Zuständen, folglich also der erste Term des Produkts $^{(1)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(0)(0)}\cdot\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)}$. Transformieren sich der Grundzustand $|0_j\rangle$ und der Zwischenzustand $|r_j\rangle$ des Liganden am Platz j verschieden unter der zugehörigen Spiegelung, so hat der Vektor $\langle r_j|\vec{m}_j|0_j\rangle$ nur eine Komponente senkrecht zur Spiegelebene; sein Skalarprodukt mit $\langle n_0|\vec{\mu}_0|0_0\rangle$ verschwindet. $|0_j\rangle$ und $|r_j\rangle$ müssen sich also gleich transformieren. Da sich jedoch $|n_0\rangle$ antimetrisch unter dieser Spiegelung verhält, verschwindet wiederum das Matrixelement $\langle 0_j 0_0|\mathcal{H}_{0j}|n_0 r_j\rangle$ für jedes j und damit auch der zweite Term von $^{(1)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(0)(0)}\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)}$.

In Hinblick auf eine spätere Anwendung diskutieren wir auch den dritten Term, der sich gegen den entsprechenden Term des Produkts $^{(0)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(1)(0)}\cdot\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)}$ weghebt. Er verschwindet, da für alle j das Matrixelement $\langle 0_j 0_0|\mathcal{H}_{0j}|n_0 0_j\rangle$ aus dem schon zuvor genannten Grund gleich Null ist.

Insgesamt finden wir, daß die Skalarprodukte $^{(1)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(0)(0)}\cdot\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)}$,

$^{(0)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(1)(0)}\cdot\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(0)}$, $^{(0)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(0)(1)}\cdot\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(0)}$, $^{(0)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(0)(0)}\cdot\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(1)}$

und damit auch die Korrektur erster Ordnung $R_n^{(1)}$ der Rotationsstärke verschwinden.

Abschließend sei bemerkt, daß für Allenderivate mit Liganden, deren Art und Fixierung von der Geometrie der D_{2d} -Derivate abweichen, die erste Ordnung der Rotationsstärke nicht zu verschwinden braucht, bei erheblichen Abweichungen möglicherweise sogar den wesentlichen Anteil der optischen Aktivität beschreibt.

4. Störungsrechnung zweiter Ordnung

Die Korrektur zweiter Ordnung $R_n^{(2)}$ der Rotationsstärke ist definiert als

$$R_n^{(2)} = \mathrm{Im} \sum_{\substack{\kappa,\lambda \\ \kappa+\lambda=2}}^{0,2} [\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(\kappa)} \cdot [\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(\lambda)} .$$

In nullter und erster Ordnung haben wir die Matrixelemente $\langle o|\vec{m}|n\rangle$ und $\langle n|\vec{\mu}|o\rangle$ bereits bestimmt. Wir beschäftigen uns daher zunächst mit den Ausdrücken zweiter Ordnung:

$$[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(2)} = {}^{(2)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(2)} + {}^{(1)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(1)} ,$$
$$[\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(2)} = {}^{(2)}\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(2)} + {}^{(1)}\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(1)} .$$

Nach der Störungsrechnung ergeben sich die Korrekturen $|o\rangle^{(2)}$ und $|n\rangle^{(2)}$ zu

$$|o\rangle^{(2)} = |o\rangle_1^{(2)} + |o\rangle_2^{(2)} + |o\rangle_3^{(2)} ,$$
$$|n\rangle^{(2)} = |n\rangle_1^{(2)} + |n\rangle_2^{(2)} + |n\rangle_3^{(2)}$$

mit

$$|0\rangle_1^{(2)} = \sum_r{}' \sum_s{}' |r\rangle^{(0)} \frac{{}^{(0)}\langle r|v|s\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle s|v|0\rangle^{(0)}}{(E_r^{(0)}-E_0^{(0)})(E_s^{(0)}-E_0^{(0)})} \quad ,$$

$$|0\rangle_2^{(2)} = -\,{}^{(0)}\langle 0|v|0\rangle^{(0)} \sum_r{}' |r\rangle^{(0)} \frac{{}^{(0)}\langle r|v|0\rangle^{(0)}}{(E_r^{(0)}-E_0^{(0)})^2} \quad ,$$

$$|0\rangle_3^{(2)} = -\frac{1}{2}\,|0\rangle^{(0)} \sum_r{}' \frac{{}^{(0)}\langle 0|v|r\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle r|v|0\rangle}{(E_r^{(0)}-E_0^{(0)})^2} \quad ,$$

$$|n\rangle_1^{(2)} = \sum_t{}' \sum_u{}' |t\rangle^{(0)} \frac{{}^{(0)}\langle t|v|u\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle u|v|n\rangle^{(0)}}{(E_t^{(0)}-E_n^{(0)})(E_u^{(0)}-E_n^{(0)})} \quad ,$$

$$|n\rangle_2^{(2)} = -\,{}^{(0)}\langle n|v|n\rangle^{(0)} \sum_t{}' |t\rangle^{(0)} \frac{{}^{(0)}\langle t|v|n\rangle^{(0)}}{(E_t^{(0)}-E_n^{(0)})^2} \quad ,$$

$$|n\rangle_3^{(2)} = -\frac{1}{2}\,|n\rangle^{(0)} \sum_t{}' \frac{{}^{(0)}\langle n|v|t\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle t|v|n\rangle^{(0)}}{(E_t^{(0)}-E_n^{(0)})^2} \quad .$$

Die Störungsrechnung nullter und erster Ordnung zeigt, daß für D_{2d}-Derivate die Komponenten $|0\rangle_2^{(2)}$, $|0\rangle_3^{(2)}$ wie $|n\rangle_2^{(2)}$ und $|n\rangle_3^{(2)}$ zur Rotationsstärke nichts beitragen: $|0\rangle_3^{(2)}$ und $|n\rangle_3^{(2)}$ sind proportional zu $|0\rangle^{(0)}$ bzw. $|n\rangle^{(0)}$; $|0\rangle_2^{(2)}$ und $|n\rangle_2^{(2)}$ unterscheiden sich von den Korrekturen erster Ordnung $|0\rangle^{(1)}$ bzw. $|n\rangle^{(1)}$ nur durch einen Faktor und das quadratische Auftreten der Nenner $E_r^{(0)}-E_0^{(0)}$ bzw. $E_t^{(0)}-E_n^{(0)}$.

Es folgt also

$${}^{(2)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(0)} = \sum_r{}' \sum_s{}' \frac{{}^{(0)}\langle 0|v|s\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle s|v|r\rangle^{(0)}}{(E_r^{(0)}-E_0^{(0)})(E_s^{(0)}-E_0^{(0)})}\,{}^{(0)}\langle r|\vec{m}|n\rangle^{(0)} + \vec{c}_1 \quad ,$$

$${}^{(0)}\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(2)} = \sum_t{}' \sum_u{}' \frac{{}^{(0)}\langle t|v|u\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle u|v|n\rangle^{(0)}}{(E_t^{(0)}-E_n^{(0)})(E_u^{(0)}-E_n^{(0)})}\,{}^{(0)}\langle 0|\vec{m}|t\rangle^{(0)} + \vec{c}_2 \quad ,$$

$$\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(2)} = \sum_r{}' \sum_s{}' \frac{\langle r|v|s\rangle^{(0)}\langle s|v|0\rangle^{(0)}}{(E_r^{(0)}-E_0^{(0)})(E_s^{(0)}-E_0^{(0)})} \langle n|\vec{\mu}|r\rangle^{(0)} + \vec{c}_3$$

$$\langle 2|n|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)} = \sum_t{}' \sum_u{}' \frac{\langle n|v|u\rangle^{(0)}\langle u|v|t\rangle^{(0)}}{(E_t^{(0)}-E_n^{(0)})(E_u^{(0)}-E_n^{(0)})} \langle t|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)} + \vec{c}_4 \,.$$

Dabei sind $\vec{c}_1, \vec{c}_2, \vec{c}_3, \vec{c}_4$ Vektoren, deren Skalarprodukt mit $\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(0)}$ bzw. $\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(0)}$ im Fall der D_{2d} -Derivate verschwindet.

Mit den bereits bekannten Ausdrücken für die Korrekturen erster Ordnung $|0\rangle^{(1)}$ und $|n\rangle^{(1)}$ erhalten wir weiterhin

$$\langle 0|\vec{m}|n\rangle^{(1)} = \sum_r{}' \sum_t{}' \frac{\langle t|v|n\rangle^{(0)}\langle 0|v|r\rangle^{(0)}}{(E_r^{(0)}-E_0^{(0)})(E_t^{(0)}-E_n^{(0)})} \langle r|\vec{m}|t\rangle^{(0)} \,,$$

$$\langle n|\vec{\mu}|0\rangle^{(1)} = \sum_r{}' \sum_t{}' \frac{\langle r|v|0\rangle^{(0)}\langle n|v|t\rangle^{(0)}}{(E_r^{(0)}-E_0^{(0)})(E_t^{(0)}-E_n^{(0)})} \langle t|\vec{\mu}|r\rangle^{(0)} \,.$$

Im Folgenden verwenden wir aus Platzgründen die Notation

$$(r_j r_i|s_i s_j) = \langle r_j r_i|\mathcal{H}_{ij}|s_i s_j\rangle$$

für die Matrixelemente von Wechselwirkungsoperatoren. Damit ergeben sich die Korrekturen zweiter Ordnung der Matrixelemente $\langle 0|\vec{m}|n\rangle$ und $\langle n|\vec{\mu}|0\rangle$ zu

$$[\langle 0|\vec{m}|n\rangle]^{(2)} = \sum_{i<j}^{0,1,4} \sum_{k<l}^{0,1,4} \sum_p^{0,1,4} \{\ \} + \vec{c}_1 + \vec{c}_2 \,,$$

$$\{\ \} =$$

$$\sum_r{}' \sum_s{}' \frac{(o_j o_i | s_i s_j)(s_e s_k | r_k r_e)}{(E_r^{(0)} - E_0^{(0)})(E_s^{(0)} - E_0^{(0)})} \langle r_p | \vec{m}_p | n_p \rangle \prod_{\kappa \neq i,j}^{0,4} \delta_{o_\kappa s_\kappa} \prod_{\lambda \neq k,e}^{0,4} \delta_{s_\lambda r_\lambda} \prod_{\varrho \neq p}^{0,4} \delta_{r_\varrho n_\varrho} +$$

$$\sum_t{}' \sum_u{}' \frac{(t_j t_i | u_i u_j)(u_e u_k | n_k n_e)}{(E_t^{(0)} - E_n^{(0)})(E_u^{(0)} - E_n^{(0)})} \langle o_p | \vec{m}_p | t_p \rangle \prod_{\kappa \neq i,j}^{0,4} \delta_{t_\kappa u_\kappa} \prod_{\lambda \neq k,e}^{0,4} \delta_{u_\lambda n_\lambda} \prod_{\varrho \neq p}^{0,4} \delta_{o_\varrho t_\varrho} +$$

$$\sum_r{}' \sum_t{}' \frac{(t_j t_i | n_i n_j)(o_e o_k | r_k r_e)}{(E_r^{(0)} - E_0^{(0)})(E_t^{(0)} - E_n^{(0)})} \langle r_p | \vec{m}_p | t_p \rangle \prod_{\kappa \neq i,j}^{0,4} \delta_{t_\kappa n_\kappa} \prod_{\lambda \neq k,e}^{0,4} \delta_{o_\lambda r_\lambda} \prod_{\varrho \neq p}^{0,4} \delta_{r_\varrho t_\varrho} ,$$

$$[\langle n | \vec{\mu} | 0 \rangle]^{(2)} = \sum_{i<j}^{0,4} \sum_{k<e}^{0,4} \sum_p^{0,4} \{\ \} + \vec{c}_3 + \vec{c}_4 ,$$

$$\{\ \} =$$

$$\sum_r{}' \sum_s{}' \frac{(r_j r_i | s_i s_j)(s_e s_k | o_k o_e)}{(E_r^{(0)} - E_0^{(0)})(E_s^{(0)} - E_0^{(0)})} \langle n_p | \vec{\mu}_p | r_p \rangle \prod_{\kappa \neq i,j}^{0,4} \delta_{r_\kappa s_\kappa} \prod_{\lambda \neq k,e}^{0,4} \delta_{s_\lambda o_\lambda} \prod_{\varrho \neq p}^{0,4} \delta_{n_\varrho r_\varrho} +$$

$$\sum_t{}' \sum_n{}' \frac{(n_j n_i | u_i u_j)(u_e u_k | t_k t_e)}{(E_t^{(0)} - E_n^{(0)})(E_u^{(0)} - E_n^{(0)})} \langle t_p | \vec{\mu}_p | o_p \rangle \prod_{\kappa \neq i,j}^{0,4} \delta_{n_\kappa u_\kappa} \prod_{\lambda \neq k,e}^{0,4} \delta_{u_\lambda t_\lambda} \prod_{\varrho \neq p}^{0,4} \delta_{t_\varrho o_\varrho} +$$

$$\sum_r{}' \sum_t{}' \frac{(r_j r_i | o_i o_j)(n_e n_k | t_k t_e)}{(E_r^{(0)} - E_0^{(0)})(E_t^{(0)} - E_n^{(0)})} \langle t_p | \vec{\mu}_p | r_p \rangle \prod_{\kappa \neq i,j}^{0,4} \delta_{r_\kappa o_\kappa} \prod_{\lambda \neq k,e}^{0,4} \delta_{n_\lambda t_\lambda} \prod_{\varrho \neq p}^{0,4} \delta_{t_\varrho r_\varrho} .$$

Die weitere Diskussion wird durch den folgenden Satz [6] entscheidend vereinfacht. Er bezieht sich auf die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie für ein System aus N Teilsystemen, deren Wechselwirkung als Störung behandelt wird und lautet:

Die n-te störungstheoretische Korrektur des Matrixelementes $\langle r | O_{(m)} | s \rangle$ eines Operators $O_{(m)}$, der sich auf $m < N$ Teilsysteme bezieht, zwischen Eigenzuständen $|r\rangle$ und $|s\rangle$, die in

nullter Ordnung nicht entartet sind, ist eine Summe von Ausdrücken, die von höchstens $n+m$ Teilsystemen abhängen.

Da $\vec{m}$ und $\vec{\mu}$ Summen von Operatoren jeweils eines Teilsystems sind, folgt wegen der Linearität des Skalarproduktes: Die Korrekturen zweiter Ordnung $[\langle 0|\vec{m}|n\rangle]^{(2)}$ und $[\langle n|\vec{\mu}|0\rangle]^{(2)}$ sind Summen von Ausdrücken, die von höchstens drei Teilsystemen abhängen. In den obigen Ausdrücken für diese Korrekturen müssen daher alle Summanden mit mehr als drei verschiedenen Indizes (i,j,k,ℓ,p) verschwinden bzw. herausfallen.

In Anbetracht der immer noch sehr erheblichen Anzahl der verbleibenden Terme führen wir eine zusätzliche Näherung ein, die physikalisch durchaus gerechtfertigt erscheint. Wir vernachlässigen die Anteile $\mathcal{H}_{13}, \mathcal{H}_{14}, \mathcal{H}_{23}, \mathcal{H}_{24}$ der Wechselwirkung $\mathcal{V} = \sum \mathcal{H}_{ij}$, da die Entfernung zwischen nicht benachbarten Liganden erheblich größer ist als zwischen benachbarten Liganden bzw. zwischen einem Liganden und dem Chromophor. Sind die Teilsysteme neutral, so nimmt die Energie ihrer Wechselwirkung mit der dritten Potenz des reziproken Abstandes ab. Bei der Geometrie des Allengerüstes sind daher die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Liganden bzw. zwischen Liganden und dem Chromophor etwa um eine Zehnerpotenz größer als die Wechselwirkungen zwischen nicht benachbarten Liganden.

Berücksichtigen wir schließlich die Geometrie der D_{2d} -Derivate, so folgt auf der Basis von Auswahlregeln, daß in den Ausdrücken für $[\langle 0|\vec{m}|n\rangle]^{(2)}$ und $[\langle n|\vec{\mu}|0\rangle]^{(2)}$ sämtliche Summanden, die von der Wechselwirkung zwischen Liganden abhängen, keinen Beitrag zur Rotationsstärke liefern. Um die Schlußweise vorzuführen, diskutieren wir den Term

$$\overset{(2)}{\langle 0|\vec{m}|n\rangle}\cdot\overset{(0)(0)}{\langle n|\vec{\mu}|0\rangle}\overset{(0)}{} = \sum_{i<j}^{0,14}\sum_{k<\ell}^{0,14}\sum_{p}^{0,14}\sum_{r}'\sum_{s}'\Bigg\{$$

$$\Bigg\{\frac{(o_j o_i|s_i s_j)(s_\ell s_k|r_k r_\ell)}{(E_r^{(0)}-E_0^{(0)})(E_s^{(0)}-E_0^{(0)})}\langle r_p|\vec{m}_p|n_p\rangle\cdot\langle n_0|\vec{\mu}_0|o_0\rangle\prod_{\kappa\neq i,j}^{0,14}\delta_{o_\kappa s_\kappa}\prod_{\lambda\neq k,\ell}^{0,14}\delta_{s_\lambda r_\lambda}\prod_{\varrho\neq p}^{0,14}\delta_{r_\varrho n_\varrho}\Bigg\}$$

und notieren zu diesem Zweck:

1. $|n_0\rangle$ transformiert sich nach der Darstellung A_2 der Gruppe D_{2d}, denn andernfalls verschwindet das Matrixelement $\langle n_0|\vec{\mu}_0|o_0\rangle$.

2. $|r_0\rangle$ transformiert sich nach der Darstellung A_2 für die Summanden mit $p\neq 0$ wegen des Faktors $\delta_{r_0 n_0}$, nach B_1 für die Summanden mit $p=0$, da andernfalls das Skalarprodukt $\langle r_0|\vec{m}_0|n_0\rangle \cdot \langle n_0|\vec{\mu}_0|o_0\rangle$ verschwindet.

3. Für $\sigma = 1,2,3,4$ transformieren sich die $|r_\sigma\rangle$ wie die $|o_\sigma\rangle$ unter der zugehörigen Spiegelung, denn in den Summanden mit $p=0$ tritt der Faktor $\prod_{\sigma}^{1,4} \delta_{r_\sigma o_\sigma}$ auf. Für $p\neq 0$ folgt zunächst $|r_\sigma\rangle = |o_\sigma\rangle$ außer für $\sigma = p$; das Skalarprodukt $\langle r_p|\vec{m}_p|n_p\rangle \cdot \langle n_0|\vec{\mu}_0|o_0\rangle$ ist jedoch nur dann von Null verschieden, wenn $|r_p\rangle$ sich wie $|n_p\rangle = |o_p\rangle$ transformiert.

4. Für $\sigma = 1,2,3,4$ außer $\sigma \in \{i,j\} \wedge \{k,l\}$ transformieren sich die $|s_\sigma\rangle$ wie die $|o_\sigma\rangle$ unter der zugehörigen Spiegelung, denn für alle $\sigma \neq i,j$ muß $|s_\sigma\rangle = |o_\sigma\rangle$, für alle $\sigma \neq k,l$ hingegen $|s_\sigma\rangle = |r_\sigma\rangle$ erfüllt sein.

5. Für $i\neq 0$ transformiert sich $|s_0\rangle$ nach der Darstellung A_1, denn es tritt der Faktor $\delta_{o_0 s_0}$ auf. Für $k\neq 0$ transformiert sich $|s_0\rangle$ nach A_2 oder B_1, da der Faktor $\delta_{s_0 r_0}$ auftritt.

Mit diesem Satz notwendiger Bedingungen, die jeder nichtverschwindende Term der obigen Summe erfüllen muß, gestaltet sich die Diskussion sehr übersichtlich.

a) Alle Summanden mit $i\neq 0$ und $k\neq 0$ verschwinden, denn $|s_0\rangle$ kann sich nicht zugleich nach zwei verschiedenen irreduziblen Darstellungen transformieren

b) Alle Summanden mit $i\neq 0$ und $k=0$ verschwinden. Im Fall $l\neq i,j$ folgt $(s_e s_0 | r_0 r_e) = 0$, da $|s_e\rangle$ sich wie $|r_e\rangle$, $|s_0\rangle$ symmetrisch, $|r_0\rangle$ dagegen antimetrisch gegenüber der Spiegelung an der Ebene durch den Gerüstplatz l verhalten. Im Fall

$\ell \in \{i,j\}$ dagegen verschwindet $(0_j 0_i \mid s_i s_j)$ für Plätze i und j in derselben Spiegelebene, wenn $|s_\ell\rangle$ und $|0_\ell\rangle$ sich verschieden transformieren, $(s_\ell s_0 \mid \tau_0 \tau_\ell)$, wenn $|s_\ell\rangle$ sich wie $|0_\ell\rangle$ verhält.

c) Alle Summanden mit $i=0$ und $k \neq 0$ verschwinden. Für $j \neq k,\ell$ gilt $(0_j 0_0 \mid s_0 s_j) = 0$, da sich $|0_j\rangle$ wie $|s_j\rangle$, $|0_0\rangle$ symmetrisch, $|s_0\rangle$ jedoch antimetrisch unter der zugehörigen Spiegelung transformieren. Für $j \in \{k,\ell\}$ verschwinden $(0_j 0_0 \mid s_0 s_j)$, wenn $|s_j\rangle$ sich wie $|0_j\rangle$, $(s_\ell s_k \mid \tau_k \tau_\ell)$ hingegen, wenn $|s_j\rangle$ und $|0_j\rangle$ sich verschieden transformieren und die Plätze k und ℓ benachbart sind.

d) Alle Summanden mit $i = k = 0$ verschwinden für diejenigen j und ℓ, die zu Plätzen in derselben Spiegelebene gehören. Für $j = \ell$ verschwindet $(0_j 0_0 \mid s_0 s_j)$, wenn sich das Produkt $|s_0\rangle|s_j\rangle$ antimetrisch transformiert, ist es symmetrisch, so gilt $(s_j s_0 \mid \tau_0 \tau_j) = 0$. Für $j \neq \ell$ verschwinden $(0_j 0_0 \mid s_0 s_j)$, falls $|s_0\rangle$ sich antimetrisch transformiert, $(s_\ell s_0 \mid \tau_0 \tau_\ell)$ hingegen, falls $|s_0\rangle$ symmetrisch ist.

e) Nach dem besprochenen Satz der Störungsrechnung verschwinden oder kompensieren sich alle Terme, die von mehr als drei Teilsystemen abhängen. Daher tragen nur diejenigen Summanden zum Resultat bei, für die $p = 0$, $p = j$ oder $p = \ell$ gilt.

Nach Auswertung der Kroneckerfaktoren erhalten wir damit bis auf Terme, die sich mit anderen kompensieren:

$$\overset{(2)}{\langle o|\vec{m}|n\rangle}\cdot\overset{(o)(o)}{\langle n|\vec{\mu}|o\rangle}\overset{(o)}{} = \sum_{j,\ell}^{1,14*}\Big\{$$

$$\Big\{ \sum_{r_o}{}' \sum_{s_o}{}' \frac{(o_j o_o|s_o o_j)(o_\ell s_o|r_o o_\ell)}{(E_{r_o}-E_{o_o})(E_{s_o}-E_{o_o})} \langle r_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle n_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle +$$

$$\sum_{s_o s_j}{}' \frac{(o_j o_o|s_o s_j)(o_\ell s_o|n_o o_\ell)}{(E_{n_o}-E_{o_o}+E_{s_j}-E_{o_j})(E_{s_o}-E_{o_o}+E_{s_j}-E_{o_j})} \langle s_j|\vec{m}_j|o_j\rangle\cdot\langle n_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle +$$

$$\sum_{r_\ell}\sum_{s_o}{}' \frac{(o_j o_o|s_o o_j)(o_\ell s_o|n_o r_\ell)}{(E_{n_o}-E_{o_o}+E_{r_\ell}-E_{o_\ell})(E_{s_o}-E_{o_o})} \langle r_\ell|\vec{m}_\ell|o_\ell\rangle\cdot\langle n_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle \Big\} .$$

Die Summe über j und ℓ läuft über alle Paare von Gerüstplätzen, die nicht beide in derselben Spiegelebene liegen.

Nach dem Muster der vorangegangenen Diskussion findet man die folgenden Zwischenergebnisse:

$$\overset{(o)}{\langle o|\vec{m}|n\rangle}\cdot\overset{(2)(o)}{\langle n|\vec{\mu}|o\rangle}\overset{(o)}{} = \sum_{j,\ell}^{1,14*}\Big\{$$

$$\Big\{ \sum_{t_o}{}' \sum_{u_o}{}' \frac{(o_j t_o|u_o o_j)(o_\ell u_o|n_o o_\ell)}{(E_{t_o}-E_{n_o})(E_{u_o}-E_{n_o})} \langle o_o|\vec{m}_o|t_o\rangle\cdot\langle n_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle +$$

$$\sum_{u_o u_\ell}{}' \frac{(o_j o_o|u_o o_j)(u_\ell u_o|n_o o_\ell)}{(E_{o_o}-E_{n_o}+E_{u_\ell}-E_{o_\ell})(E_{u_o}-E_{n_o}+E_{u_\ell}-E_{o_\ell})} \langle o_\ell|\vec{m}_\ell|u_\ell\rangle\cdot\langle n_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle +$$

$$\sum_{t_j}\sum_{u_o}{}' \frac{(t_j o_o|u_o o_j)(o_\ell u_o|n_o o_\ell)}{(E_{o_o}-E_{n_o}+E_{t_j}-E_{o_j})(E_{u_o}-E_{n_o})} \langle o_j|\vec{m}_j|t_j\rangle\cdot\langle n_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle \Big\} ,$$

$$ {}^{(1)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(1)(0)}\cdot\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(0)} = \sum_{j,e}^{1,4}{}^{*}\Big\{ $$

$$ \Big\{ \sum_{r_o}{}' \sum_{t_o}{}' \frac{(o_j o_o|r_o o_j)(o_e t_o|n_o o_e)}{(E_{r_o}-E_{o_o})(E_{t_o}-E_{n_o})} \langle r_o|\vec{m}_o|t_o\rangle\cdot\langle n_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle + $$

$$ \sum_{r_o r_j}{}' \frac{(o_j o_o|r_o r_j)(o_e r_o|n_o o_e)}{(E_{r_o}-E_{o_o}+E_{r_j}-E_{o_j})(E_{r_o}-E_{n_o})} \langle r_j|\vec{m}_j|o_j\rangle\cdot\langle n_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle + $$

$$ \sum_{t_o t_e}{}' \frac{(o_j o_o|t_o o_j)(t_e t_o|n_o o_e)}{(E_{t_o}-E_{o_o})(E_{t_o}-E_{n_o}+E_{t_e}-E_{o_e})} \langle o_e|\vec{m}_e|t_e\rangle\cdot\langle n_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle \Big\} , $$

$$ {}^{(0)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(0)(0)}\cdot\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(2)} = \sum_{j,e}^{1,4}{}^{*}\Big\{ $$

$$ \Big\{ \sum_{r_o}{}' \sum_{s_o}{}' \frac{(o_j r_o|s_o o_j)(o_e s_o|o_o o_e)}{(E_{r_o}-E_{o_o})(E_{s_o}-E_{o_o})} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle n_o|\vec{\mu}_o|r_o\rangle + $$

$$ \sum_{s_o s_e}{}' \frac{(o_j n_o|s_o o_j)(s_e s_o|o_o o_e)}{(E_{n_o}-E_{o_o}+E_{s_e}-E_{o_e})(E_{s_o}-E_{o_o}+E_{s_e}-E_{o_e})} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle o_e|\vec{\mu}_e|s_e\rangle + $$

$$ \sum_{r_j}\sum_{s_o}{}' \frac{(r_j n_o|s_o o_j)(o_e s_o|o_o o_e)}{(E_{n_o}-E_{o_o}+E_{r_j}-E_{o_j})(E_{s_o}-E_{o_o})} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle o_j|\vec{\mu}_j|r_j\rangle \Big\} , $$

$$ {}^{(0)}\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(0)(2)}\cdot\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(0)} = \sum_{j,e}^{1,4}{}^{*}\Big\{ $$

$$ \Big\{ \sum_{t_o}{}' \sum_{u_o}{}' \frac{(o_j n_o|u_o o_j)(o_e u_o|t_o o_e)}{(E_{t_o}-E_{n_o})(E_{u_o}-E_{n_o})} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle t_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle + $$

$$ \sum_{u_o u_j}{}' \frac{(o_j n_o|u_o u_j)(o_e u_o|o_o o_e)}{(E_{o_o}-E_{n_o}+E_{u_j}-E_{o_j})(E_{u_o}-E_{n_o}+E_{u_j}-E_{o_j})} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle u_j|\vec{\mu}_j|o_j\rangle + $$

$$ \sum_{t_e}\sum_{u_o}{}' \frac{(o_j n_o|u_o o_j)(o_e u_o|o_o t_e)}{(E_{o_o}-E_{n_o}+E_{t_e}-E_{o_e})(E_{u_o}-E_{n_o})} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle t_e|\vec{\mu}_e|o_e\rangle \Big\} , $$

$$\langle o|\vec{m}|n\rangle^{(0)}\cdot\langle n|\vec{\mu}|o\rangle^{(1)} \;=\; \sum_{j,\ell}^{1,14}{}^{*}\;\Big\{$$

$$\Big\{\; \sum_{r_o}^{\prime}\sum_{t_o}^{\prime} \frac{(o_j n_o|t_o o_j)(o_\ell r_o|o_o o_\ell)}{(E_{r_o}-E_{o_o})(E_{t_o}-E_{n_o})}\,\langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle t_o|\vec{\mu}_o|r_o\rangle \;+$$

$$\sum_{r_o r_\ell}^{\prime} \frac{(o_j n_o|r_o r_o)(r_\ell r_o|o_o o_\ell)}{(E_{r_o}-E_{o_o}+E_{r_\ell}-E_{o_\ell})(E_{r_o}-E_{n_o})}\,\langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle o_\ell|\vec{\mu}_\ell|r_\ell\rangle \;+$$

$$\sum_{t_o t_j}^{\prime} \frac{(o_j n_o|t_o t_j)(o_\ell t_o|o_o o_\ell)}{(E_{t_o}-E_{o_o})(E_{t_o}-E_{n_o}+E_{t_j}-E_{o_j})}\,\langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle t_j|\vec{\mu}_j|o_j\rangle \;\Big\}\;,$$

wobei wiederum Terme, die sich mit anderen kompensieren, weggelassen wurden.

Es fehlt jetzt lediglich noch das Skalarprodukt der Matrixelemente erster Ordnung $[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(1)}\cdot[\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(1)}$, das wir im Anschluß an die Störungsrechnung erster Ordnung sofort angeben können. Es zeigt sich, daß ebenfalls auf Grund von Auswahlregeln in dem resultierenden Ausdruck alle Summanden, die sich auf Gerüstplätze in derselben Spiegelebene beziehen, verschwinden. Wir greifen willkürlich einen Term heraus und führen an ihm noch einmal die Schlußweise vor:

$$\sum_{j}^{1,14}\sum_{\ell}^{1,14}\sum_{r_o}^{\prime}\sum_{t_\ell}^{\prime} \frac{(o_j o_o|r_o o_j)(o_\ell n_o|o_o t_\ell)}{(E_{r_o}-E_{o_o})(E_{o_o}-E_{n_o}+E_{t_\ell}-E_{o_\ell})}\,\langle r_o|\vec{m}_o|n_o\rangle\cdot\langle t_\ell|\vec{\mu}_\ell|o_\ell\rangle\;.$$

liegen die Gerüstplätze j und ℓ in derselben Spiegelebene, so kann das Produkt $(o_j o_o|r_o o_j)(o_\ell n_o|o_o t_\ell)$ nur dann ungleich Null sein, wenn $|r_o\rangle$ symmetrisch, $|n_o\rangle$ und $|t_\ell\rangle$ entweder beide symmetrisch oder beide antimetrisch gegenüber der Spiegelung an dieser Ebene sind. Transformieren sich $|n_o\rangle$ und $|t_\ell\rangle$ symmetrisch, so hat $\langle r_o|\vec{m}_o|n_o\rangle$ allenfalls eine Komponente in der Spiegelebene, während der Vektor $\langle t_\ell|\vec{\mu}_\ell|o_\ell\rangle$ senkrecht auf ihr steht. Bei antimetrischen $|n_o\rangle$ und $|t_\ell\rangle$ liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

In jedem Fall verschwindet das Skalarprodukt der beiden Momente.

Bei Vernachlässigung von Spineffekten können die Wellenfunktionen der Teilsysteme als reell vorausgesetzt werden. Es gilt dann

$$\langle r_i|\vec{m}_i|s_i\rangle = \langle s_i|\vec{m}_i|r_i\rangle \; ; \; \langle r_i|\vec{\mu}_i|s_i\rangle = -\langle s_i|\vec{\mu}_i|r_i\rangle ,$$

$$(u_j t_i|r_i s_j) = (u_j r_i|t_i s_j) = (s_j t_i|r_i u_j) = (s_j r_i|t_i u_j) .$$

Fassen wir nun die verbleibenden Terme so weit wie möglich zusammen, so erhalten wir, wenn wir zur Abkürzung die Übergangsfrequenz $\nu_{r_i s_i} = (E_{r_i} - E_{s_i})/\hbar$ einführen:

$$[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(1)} \cdot [\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(1)} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{j,e}^{1\dots4}{}^{*} \Big\{$$

$$\Big\{ \sum_{r_o}{}' \sum_{s_o}{}' \frac{(o_j o_o|r_o o_j)(o_e s_o|o_o o_e)}{\nu_{r_o o_o}\, \nu_{s_o o_o}} \langle r_o|\vec{m}_o|n_o\rangle \cdot \langle n_o|\vec{\mu}_o|s_o\rangle +$$

$$\sum_{r_o}{}' \sum_{s_o}{}' \frac{(o_j o_o|r_o o_j)(o_e n_o|s_o o_e)}{\nu_{r_o o_o}\, \nu_{s_o n_o}} \langle r_o|\vec{m}_o|n_o\rangle \cdot \langle s_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle +$$

$$\sum_{r_o}{}' \sum_{s_o}{}' \frac{(o_j r_o|n_o o_j)(o_e s_o|o_o o_e)}{\nu_{r_o n_o}\, \nu_{s_o o_o}} \langle o_o|\vec{m}_o|r_o\rangle \cdot \langle n_o|\vec{\mu}_o|s_o\rangle +$$

$$\sum_{r_o}{}' \sum_{s_o}{}' \frac{(o_j r_o|n_o o_j)(o_e n_o|s_o o_e)}{\nu_{r_o n_o}\, \nu_{s_o n_o}} \langle o_o|\vec{m}_o|r_o\rangle \cdot \langle s_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle +$$

$$\sum_{r_o}{}' \sum_{s_e} 2\nu_{n_o o_o} \frac{(o_j o_o|r_o o_j)(o_e n_o|o_o s_e)}{(\nu_{s_e o_e}^2 - \nu_{n_o o_o}^2)\, \nu_{r_o o_o}} \langle r_o|\vec{m}_o|n_o\rangle \cdot \langle s_e|\vec{\mu}_e|o_e\rangle +$$

$$+ \sum_{r_0}{}' \sum_{s_e} 2\nu_{n_0 o_0} \frac{(o_j r_0 | n_0 o_j)(o_e n_0 | o_0 s_e)}{(\nu^2_{s_e o_e} - \nu^2_{n_0 o_0})\,\nu_{r_0 n_0}} \langle o_0 | \vec{m}_0 | r_0 \rangle \cdot \langle s_e | \vec{\mu}_e | o_e \rangle +$$

$$\sum_{r_j} \sum_{s_0} 2\nu_{r_j o_j} \frac{(o_j o_0 | n_0 r_j)(o_e s_0 | o_0 o_e)}{(\nu^2_{r_j o_j} - \nu^2_{n_0 o_0})\,\nu_{s_0 o_0}} \langle r_j | \vec{m}_j | o_j \rangle \cdot \langle n_0 | \vec{\mu}_0 | s_0 \rangle +$$

$$\sum_{r_j} \sum_{s_0} 2\nu_{r_j o_j} \frac{(o_j o_0 | n_0 r_j)(o_e n_0 | s_0 o_e)}{(\nu^2_{r_j o_j} - \nu^2_{n_0 o_0})\,\nu_{s_0 n_0}} \langle r_j | \vec{m}_j | o_j \rangle \cdot \langle s_0 | \vec{\mu}_0 | o_0 \rangle +$$

$$\sum_{r_j} \sum_{s_e} 4\nu_{n_0 o_0} \nu_{r_j o_j} \frac{(o_j o_0 | n_0 r_j)(o_e n_0 | o_0 s_e)}{(\nu^2_{r_j o_j} - \nu^2_{n_0 o_0})(\nu^2_{s_e o_e} - \nu^2_{n_0 o_0})} \langle r_j | \vec{m}_j | o_j \rangle \cdot \langle s_e | \vec{\mu}_e | o_e \rangle \Big\} ,$$

$$\left[\langle o | \vec{m} | n \rangle \right]^{(2)} \cdot \left[\langle n | \vec{\mu} | o \rangle \right]^{(0)} = \sum_{j,e}^{1,14} * \Big\{$$

$$\Big\{ \sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \frac{(o_j o_0 | s_0 o_j)(o_e s_0 | r_0 o_e)}{\nu_{r_0 o_0}\,\nu_{s_0 o_0}} \langle r_0 | \vec{m}_0 | n_0 \rangle \cdot \langle n_0 | \vec{\mu}_0 | o_0 \rangle +$$

$$\sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \frac{(o_j r_0 | s_0 o_j)(o_e s_0 | n_0 o_e)}{\nu_{r_0 n_0}\,\nu_{s_0 n_0}} \langle o_0 | \vec{m}_0 | r_0 \rangle \cdot \langle n_0 | \vec{\mu}_0 | o_0 \rangle +$$

$$\sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \frac{(o_j o_0 | r_0 o_j)(o_e s_0 | n_0 o_e)}{\nu_{r_0 o_0}\,\nu_{s_0 n_0}} \langle r_0 | \vec{m}_0 | s_0 \rangle \cdot \langle n_0 | \vec{\mu}_0 | o_0 \rangle +$$

$$\sum_{r_0}{}' \sum_{r_j} 2\nu_{r_j o_j} \frac{(o_j o_0 | r_0 r_j)(o_e r_0 | n_0 o_e)}{(\nu^2_{r_j o_j} - \nu^2_{n_0 o_0})\,\nu_{r_0 n_0}} \langle r_j | \vec{m}_j | o_j \rangle \cdot \langle n_0 | \vec{\mu}_0 | o_0 \rangle +$$

$$\sum_{r_0}{}' \sum_{r_e} 2\nu_{r_e o_e} \frac{(o_j o_0 | r_0 o_j)(r_e r_0 | n_0 o_e)}{(\nu^2_{r_e o_e} - \nu^2_{n_0 o_0})\,\nu_{r_0 o_0}} \langle o_e | \vec{m}_e | r_e \rangle \cdot \langle n_0 | \vec{\mu}_0 | o_0 \rangle \Big\} ,$$

$$[\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(0)} \cdot [\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(2)} = \sum_{j,e}^{1,4} {}^{*} \Big\{$$

$$\Big\{ \sum_{r_o}{}' \sum_{s_o}{}' \frac{(o_j r_o|s_o o_j)(o_e s_o|o_o o_e)}{\nu_{r_o o_o}\,\nu_{s_o o_o}} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle \cdot \langle n_o|\vec{\mu}_o|r_o\rangle +$$

$$\sum_{r_o}{}' \sum_{s_o}{}' \frac{(o_j n_o|s_o o_j)(o_e s_o|r_o o_e)}{\nu_{r_o n_o}\,\nu_{s_o n_o}} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle \cdot \langle r_o|\vec{\mu}_o|o_o\rangle +$$

$$\sum_{r_o}{}' \sum_{s_o}{}' \frac{(o_j n_o|s_o o_j)(o_e r_o|o_o o_e)}{\nu_{r_o o_o}\,\nu_{s_o n_o}} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle \cdot \langle s_o|\vec{\mu}_o|r_o\rangle +$$

$$\sum_{r_o}{}' \sum_{r_e} 2\nu_{n_o o_o} \frac{(o_j n_o|r_o o_j)(o_e r_o|o_o r_e)}{(\nu^2_{r_e o_e} - \nu^2_{n_o o_o})\,\nu_{r_o n_o}} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle \cdot \langle r_e|\vec{\mu}_e|o_e\rangle +$$

$$\sum_{r_o}{}' \sum_{r_j} 2\nu_{n_o o_o} \frac{(o_j n_o|r_o r_j)(o_e r_o|o_o o_e)}{} \langle o_o|\vec{m}_o|n_o\rangle \cdot \langle r_j|\vec{\mu}_j|o_j\rangle \Big\} .$$

Zu den letzten beiden Produkten gehören noch einige Terme, die vor der Zusammenfassung abgespalten werden mußten. Sie verschwinden jedoch aus Symmetriegründen und werden daher nicht gesondert angegeben.

Mit reellen Wellenfunktionen gilt

$$R_n^{(2)} = -i \sum_{\substack{\kappa,\lambda \\ \kappa+\lambda=2}}^{0,2} [\langle o|\vec{m}|n\rangle]^{(\kappa)} \cdot [\langle n|\vec{\mu}|o\rangle]^{(\lambda)} .$$

Die Summe der aufgeführten neunzehn Terme, multipliziert mit dem Faktor $-i$, stellt also unser vorläufiges Ergebnis für die Korrektur zweiter Ordnung der Rotationsstärke dar. Wir numerieren die Terme in der Reihenfolge ihres Auftretens und schreiben in unmittelbar einsichtiger Notation

$$R_n^{(2)} = -i \sum_{j,\ell}^{1,4*} \sum_{\alpha}^{1,19} g_{j\ell}^{(\alpha)} \; .$$

Betrachten wir zu jedem D_{2d} -Derivat $\{\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ell_4\}$ die vier Derivate $\{\ell_1,H,\ell_3,H\}$, $\{\ell_1,H,H,\ell_4\}$, $\{H,\ell_2,\ell_3,H\}$, $\{H,\ell_2,H,\ell_4\}$, und bezeichnen Größen dieser vier Derivate mit Indizes $\{1,3\}$, $\{1,4\}$, $\{2,3\}$, $\{2,4\}$, so gilt

$$R_n^{(2)} = {}^{\{1,3\}}R_n^{(2)} + {}^{\{1,4\}}R_n^{(2)} + {}^{\{2,3\}}R_n^{(2)} + {}^{\{2,4\}}R_n^{(2)} \; ,$$

$${}^{\{j,\ell\}}R_n^{(2)} = -i \sum_{\alpha}^{1,19} \left(g_{j\ell}^{(\alpha)} + g_{\ell j}^{(\alpha)} \right) \; .$$

Gehen wir stattdessen zu den Derivaten $\{\ell_1,H,\ell_3,H\}$, $\{\ell_1,H,\ell_4,H\}$, $\{\ell_2,H,\ell_3,H\}$, und $\{\ell_2,H,\ell_4,H\}$ über, bei denen die Liganden ℓ_j und ℓ_ℓ stets die Gerüstplätze 1 und 3 besetzen, so sind $\{\ell_1,H,H,\ell_4\}$ und $\{\ell_1,H,\ell_4,H\}$ wie $\{H,\ell_2,\ell_3,H\}$ und $\{\ell_2,H,\ell_3,H\}$ Enantiomerenpaare, während $\{H,\ell_2,H,\ell_4\}$ und $\{\ell_2,H,\ell_4,H\}$ dasselbe Molekül in zwei verschiedenen Lagen bezeichnen. Mit Indizes $\langle\ell_1,\ell_3\rangle$, $\langle\ell_1,\ell_4\rangle$, $\langle\ell_2,\ell_3\rangle$, $\langle\ell_2,\ell_4\rangle$ für Größen der Derivate des zweiten Satzes gilt, da die Rotationsstärke ein Pseudoskalar ist:

$${}^{\langle\ell_j,\ell_\ell\rangle}R_n^{(2)} = (-1)^{j+\ell} \; {}^{\{j,\ell\}}R_n^{(2)} \; ,$$

$$R_n^{(2)} = {}^{\langle\ell_1,\ell_3\rangle}R_n^{(2)} - {}^{\langle\ell_1,\ell_4\rangle}R_n^{(2)} - {}^{\langle\ell_2,\ell_3\rangle}R_n^{(2)} + {}^{\langle\ell_2,\ell_4\rangle}R_n^{(2)} \; .$$

Mit der Definition einer Funktion φ_1 gemäß

$$\varphi_1(l_j, l_e) = {}^{\langle l_j, l_e \rangle} R_n^{(2)}$$

ist unser Resultat mit dem Ansatz

$$\chi_1(l_1, l_2, l_3, l_4) = \varphi_1(l_1, l_3) - \varphi_1(l_1, l_4) - \varphi_1(l_2, l_3) + \varphi_1(l_2, l_4)$$

für die "tetraederunähnliche" Komponente der qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion identifiziert. Wie gefordert, ist $\varphi_1(l_j, l_e)$ symmetrisch in den Argumenten, denn eine Vertauschung der Liganden auf den Plätzen 1 und 3 entspricht bei den betrachteten 1,3-disubstituierten Allenen einer Drehung des Moleküls.

Um die "tetraederartige" Komponente der Rotationsstärke zu beschreiben, müßten wir Störungsrechnung dritter Ordnung betreiben. Da wir jedoch, wie eingangs besprochen, erwarten dürfen, daß diese Komponente bei Allenderivaten keinen wesentlichen Beitrag liefert, ersparen wir uns den mit einem solchen Vorhaben verbundenen erheblichen Aufwand.

III Diskussion des Resultats

1. Die Näherung der $\tilde{\mathcal{H}}_{oi}$

Die Korrektur zweiter Ordnung der Rotationsstärke läßt sich nur dann als Funktion von Eigenschaften der einzelnen Teilsysteme darstellen, wenn die Operatoren $\mathcal{H}_{oi}$ der Wechselwirkung zwischen dem Chromophor und den Liganden als Summe von Produkten von Operatoren der Teilsysteme ausgedrückt werden können. Im Fall der reinen Coulombwechselwirkung leistet dies die Multipolentwicklung (siehe Anhang 3), sofern sie konvergiert.

Wir haben bei der Definition von Gerüst und Liganden Ladungstrennungen eingeführt und daher die Wechselwirkung zwischen den Atomkernen verschiedener Teilsysteme nicht in den Hamiltonoperator aufgenommen. Deshalb müssen die Operatoren $\mathcal{H}_{oi}$ in Summen von Operatoren zerlegt werden, die die vollständige Coulombwechselwirkung zwischen geeigneten Ladungsverteilungen darstellen und somit der Multipolentwicklung unterworfen werden dürfen. Wir spalten daher die $\mathcal{H}_{oi}$ in Summen von je drei Termen auf, die den Wechselwirkungen zwischen den Elektronen des Chromophors und denen eines Liganden, den Elektronen des Chromophors und den Kernen eines Liganden, den Kernen des Chromophors und den Elektronen eines Liganden entsprechen. Wir entwickeln jeweils alle drei Terme an denselben Entwicklungspunkten $\vec{r}_0, \vec{r}_i$ und summieren die Reihen. Mit der Wahl $\vec{r}_0 = 0$ verschwindet, auf diesen Ursprung bezogen, das elektrische Dipolmoment des Kernsystems des Chromophors. Setzen wir weiterhin neutrale Teilsysteme voraus, so ergeben sich die ersten Terme der Entwicklung

$$\mathcal{H}_{oi} = \sum_{\tau}^{0,\infty} \mathcal{H}_{oi}^{[\tau]}$$

zu $$\mathcal{H}_{oi}^{[0]} = - \frac{q_0^{(k)} q_i^{(k)}}{r_i} \quad ,$$

$$\mathcal{H}_{0i}^{[1]} = \frac{1}{r_i^3} \overset{(k)}{q_0} \vec{r}_i \cdot \overset{(k)}{\vec{m}_i}(\vec{r}_i) \quad ,$$

$$\mathcal{H}_{0i}^{[2]} = -\frac{1}{r_i^5} \left\{ \overset{(k)}{q_0} \vec{r}_i \cdot \overset{(k)}{\overleftrightarrow{\Theta}_i}(\vec{r}_i) \cdot \vec{r}_i + \vec{r}_i \cdot \overset{(k)}{\overleftrightarrow{\Theta}_0} \cdot \vec{r}_i \overset{(k)}{q_i} \right\}$$
$$+ \vec{m}_0 \cdot \overleftrightarrow{T}_i \cdot \vec{m}_i(\vec{r}_i) \quad .$$

Dabei bezeichnen die mit dem Index (K) versehenen Größen $\overset{(k)}{q_0}$, $\overset{(k)}{q_i}$, $\overset{(k)}{\vec{m}_i}(\vec{r}_i)$, $\overset{(k)}{\overleftrightarrow{\Theta}_0}$, $\overset{(k)}{\overleftrightarrow{\Theta}_i}(\vec{r}_i)$ Ladung elektrisches Dipolmoment und reduziertes Quadrupolmoment des jeweiligen Kernsystems, $\vec{m}_0$ und $\vec{m}_i(\vec{r}_i)$ hingegen die Gesamtmomente des Chromophors und des Liganden am Platz i . Den Chromophor betreffende Multipolmomente beziehen sich auf den Ursprung $\vec{r}_0 = 0$ im zentralen Kohlenstoffatom des Allenskeletts; für Multipolmomente der Liganden ist der jeweilige Entwicklungspunkt $\vec{r}_i$ Bezugspunkt. In dem Tensor

$$\overleftrightarrow{T}_i = \frac{1}{r_i^3} \left\{ 1 - 3 \frac{\vec{r}_i \circ \vec{r}_i}{r_i^2} \right\}$$

bezeichnet $\vec{r}_i \circ \vec{r}_i$ das dyadische Produkt. $r_i = |\vec{r}_i|$ ist der Abstand des Entwicklungspunktes vom zentralen Kohlenstoffatom.

Wir werden uns im Folgenden mit der Näherung

$$\tilde{\mathcal{H}}_{0i} = \sum_{\tau}^{0,1,2} \mathcal{H}_{0i}^{[\tau]}$$

für die Wechselwirkung zwischen Chromophor und Liganden begnügen. Die Güte dieser Näherung hängt empfindlich von der Wahl der Entwicklungspunkte $\vec{r}_i$ ab. Die Symmetrieverhältnisse legen es nahe, die optimalen Entwicklungspunkte in der jeweiligen Spiegelebene des Gerüstes zu vermuten. Für eine weitergehende Festlegung im Bereich der Liganden gibt es jedoch a priori keine zwingenden Argumente.

In Hinblick auf die anschließende Diskussion der Rotationsstärke in der Näherung der $\tilde{\mathcal{H}}_{0i}$ sei darauf hingewiesen, daß bei fixierten

Kernlagen alle Größen, die ausschließlich Kernsysteme betreffen, klassische Größen, d.h. reelle Zahlen sind. Wir berücksichtigen außerdem, daß das elektrische Dipolmoment eines neutralen Systems nicht vom Bezugspunkt abhängt. Mit den auf den Ursprung im zentralen Kohlenstoffatom bezogenen Momenten $\vec{m}_i$ gilt also $\vec{m}_i = \vec{m}_i(\vec{r}_i)$. Damit ergibt sich für die Wechselwirkungsoperatoren die Form

$$\tilde{\mathcal{H}}_{oi} = \vec{m}_o \overleftrightarrow{T}_i \vec{m}_i + {}^{(k)}\tilde{\mathcal{H}}_{oi} \quad ,$$

wobei die Anteile ${}^{(k)}\tilde{\mathcal{H}}_{oi}$ ausschließlich Kernsysteme betreffen. Die Matrixelemente der Wechselwirkungen ergeben sich damit zu

$$\langle s_i s_o | \tilde{\mathcal{H}}_{oi} | t_o t_i \rangle = \langle s_o | \vec{m}_o | t_o \rangle \overleftrightarrow{T}_i \langle s_i | \vec{m}_i | t_i \rangle + {}^{(k)}\tilde{\mathcal{H}}_{oi} \delta_{s_o t_o} \delta_{s_i t_i}$$

oder kürzer

$$\langle s_i s_o | \tilde{\mathcal{H}}_{oi} | t_o t_i \rangle = \vec{m}_{s_o t_o} \overleftrightarrow{T}_i \vec{m}_{s_i t_i} + {}^{(k)}\tilde{\mathcal{H}}_{oi} \delta_{s_o t_o} \delta_{s_i t_i} \quad .$$

2. Die Rotationsstärke in der Näherung der $\tilde{\mathcal{H}}_{oi}$

Für die Diskussion der Rotationsstärke in der Näherung der $\tilde{\mathcal{H}}_{oi}$ ist es vorteilhaft, individuelle Koordinatensysteme für die Liganden einzuführen. Mit den Einheitsvektoren $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ aus dem Anhang 1 definieren wir für jeden Gerüstplatz i ein Tripel $\vec{e}_i^{(1)}, \vec{e}_i^{(2)}, \vec{e}_i^{(3)}$ von Einheitsvektoren:

$$\vec{e}_x = \begin{cases} (-1)^{j+1} \vec{e}_j^{(1)} & \text{für } j = 1,2 \\ (-1)^{k+1} \vec{e}_k^{(2)} & \text{für } k = 3,4 \end{cases} ,$$

$$\vec{e}_y = \begin{cases} (-1)^{j+1} \vec{e}_j^{(2)} & \text{für } j = 1,2 \\ (-1)^{k+1} \vec{e}_k^{(1)} & \text{für } k = 3,4 \end{cases} ,$$

$$\vec{e}_z = \begin{cases} \vec{e}_j^{(3)} & \text{für } j = 1,2 \\ -\vec{e}_k^{(3)} & \text{für } k = 3,4 \end{cases}$$

Die Koordinatensysteme $\{\vec{e}_i^{(1)}, \vec{e}_i^{(2)}, \vec{e}_i^{(3)}\}$ sind so gewählt, daß sie für alle Plätze dieselbe relative Orientierung besitzen.

Wir reservieren den Index j für die Plätze 1 und 2, k für die Plätze 3 und 4 und führen die Abkürzung $f_{jk}^{(\alpha)} = g_{jk}^{(\alpha)} + g_{kj}^{(\alpha)}$ ein. Zur Berechnung der $f_{jk}^{(\alpha)}$ ist im Anhang 2 eine Übersicht über das Transformationsverhalten der in diesen Termen auftretenden Zustände angegeben. Diese Informationen zusammen mit den in Anhang 1 aufgeführten Auswahlregeln und Relationen zwischen Matrixelementen gestalten die Berechnung der Zweiligandenfunktionen relativ mühelos.

Wir werden später ausführlich auf die Tatsache eingehen, daß in dem Ausdruck für die Rotationsstärke zwei Typen von Zweiligandenfunktionen vorkommen. In den Funktionen des ersten Typs treten die Liganden nur im Grundzustand, d.h. als statische Ladungsverteilungen auf, während sie in den Funktionen des zweiten Typs mit dynamischen Eigenschaften vertreten sind. Wir behandeln zunächst die "statischen" Terme und führen die Diskussion an einem Beispiel vor.

$$f_{jk}^{(1)} = \frac{1}{k^2} \sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \bar{\nu}_{r_0 o_0} \bar{\nu}_{s_0 o_0} \Big\{$$

$$\Big\{ (\vec{m}_{o_0 r_0} \overleftrightarrow{T}_j \vec{m}_{o_j o_j})(\vec{m}_{s_0 o_0} \overleftrightarrow{T}_k \vec{m}_{o_k o_k}) \vec{m}_{r_0 n_0} \vec{\mu}_{n_0 s_0} + (\vec{m}_{o_0 r_0} \overleftrightarrow{T}_k \vec{m}_{o_k o_k})(\vec{m}_{s_0 o_0} \overleftrightarrow{T}_j \vec{m}_{o_j o_j}) \vec{m}_{r_0 n_0} \vec{\mu}_{n_0 s_0} \Big\} .$$

Mit hochgestellten Indizes x, y, z bzw. (1),(2),(3) für die Komponenten von Vektoren des Chromophors und der Liganden finden wir

$$\Big\{ (\vec{e}_y \overleftrightarrow{T}_j \vec{m}_{o_j o_j})(\vec{e}_x \overleftrightarrow{T}_k \vec{m}_{o_k o_k}) \, m^{y}_{o_0 r_0} m^{x}_{s_0 o_0} m^{y_1 x_1 x_3 y_3}_{r_0 n_0} \mu^{y_1 x_1 x_3 y_3}_{n_0 s_0} + (\vec{e}_x \overleftrightarrow{T}_k \vec{m}_{o_k o_k})(\vec{e}_y \overleftrightarrow{T}_j \vec{m}_{o_j o_j}) \, m^{x}_{o_0 r_0} m^{y}_{s_0 o_0} m^{x_1 y_1 y_3 x_3}_{r_0 n_0} \mu^{x_1 y_1 y_3 x_3}_{n_0 s_0} \Big\} ,$$

wobei sich die Indizes y,x,x,y und x,y,y,x jeweils in dieser Reihenfolge auf das Transformationsverhalten A_1, A_2, B_1, B_2 des Zustandes $|n_0\rangle$ beziehen. Mit dem Übergang zu Basisvektoren ligandenspezifischer Koordinatensysteme,

$$\vec{e}_y = (-1)^{j+1}\vec{e}_j^{(2)} \quad ,$$
$$\vec{e}_x = (-1)^{k+1}\vec{e}_k^{(2)} \quad ,$$

erhalten wir

$$f_{jk}^{(1)} = (-1)^{j+k}\,(\vec{e}_j^{(2)}\overleftrightarrow{T}_j\,\vec{m}_{o_jo_j})(\vec{e}_k^{(2)}\overleftrightarrow{T}_k\,\vec{m}_{o_ko_k})\;\frac{1}{h^2}\sum_{r_0}{}'\sum_{s_0}{}'\,\bar{\nu}_{r_0o_0}^{-1}\,\bar{\nu}_{s_0o_0}^{-1}\,\Big\{$$

$$\begin{cases} m^{y}_{o_0r_0}\,m^{y}_{r_0n_0}\,\mu^{y}_{n_0s_0}\,m^{x}_{s_0o_0} + m^{x}_{o_0r_0}\,m^{x}_{r_0n_0}\,\mu^{x}_{n_0s_0}\,m^{y}_{s_0o_0} & \text{für } A_1, B_2 \\ m^{y}_{o_0r_0}\,m^{x}_{r_0n_0}\,\mu^{x}_{n_0s_0}\,m^{x}_{s_0o_0} + m^{x}_{o_0r_0}\,m^{y}_{r_0n_0}\,\mu^{y}_{n_0s_0}\,m^{y}_{s_0o_0} & \text{für } A_2, B_1 \end{cases} .$$

Es zeigt sich, daß alle "statischen" Zweiligandenfunktionen dieselbe Struktur besitzen:

$$f_{jk}^{(\alpha)} = (-1)^{j+k}\,c_{jk}^{(\alpha)}\,(\vec{e}_j^{(2)}\overleftrightarrow{T}_j\,\vec{m}_{o_jo_j})(\vec{e}_k^{(2)}\overleftrightarrow{T}_k\,\vec{m}_{o_ko_k}) \quad ,$$

wobei die Faktoren $c_{jk}^{(\alpha)}$ gerüstspezifische Konstanten sind. Sie lauten für die restlichen neun "statischen" Terme:

$$c_{jk}^{(2)} = \frac{1}{h^2}\sum_{r_0}{}'\sum_{s_0}{}'\,\bar{\nu}_{r_0o_0}^{-1}\,\bar{\nu}_{s_0n_0}^{-1}\,\begin{cases} m^{y}_{o_0r_0}\,m^{y}_{r_0n_0}\,m^{x}_{n_0s_0}\,\mu^{y}_{s_0o_0} + m^{x}_{o_0r_0}\,m^{x}_{r_0n_0}\,m^{y}_{n_0s_0}\,\mu^{x}_{s_0o_0} \\ m^{y}_{o_0r_0}\,m^{x}_{r_0n_0}\,m^{x}_{n_0s_0}\,\mu^{x}_{s_0o_0} + m^{x}_{o_0r_0}\,m^{y}_{r_0n_0}\,m^{y}_{n_0s_0}\,\mu^{y}_{s_0o_0} \end{cases} ,$$

$$c_{jk}^{(3)} = \frac{1}{h^2}\sum_{r_0}{}'\sum_{s_0}{}'\,\bar{\nu}_{r_0n_0}^{-1}\,\bar{\nu}_{s_0o_0}^{-1}\,\begin{cases} m^{y}_{o_0r_0}\,m^{y}_{r_0n_0}\,\mu^{y}_{n_0s_0}\,m^{x}_{s_0o_0} + m^{x}_{o_0r_0}\,m^{x}_{r_0n_0}\,\mu^{x}_{n_0s_0}\,m^{y}_{s_0o_0} \\ m^{x}_{o_0r_0}\,m^{y}_{r_0n_0}\,\mu^{x}_{n_0s_0}\,m^{x}_{s_0o_0} + m^{y}_{o_0r_0}\,m^{x}_{r_0n_0}\,\mu^{y}_{n_0s_0}\,m^{y}_{s_0o_0} \end{cases} ,$$

$$C_{jk}^{(4)} = \frac{1}{h^2} \sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \bar{V}_{r_0 n_0} \bar{V}_{s_0 n_0} \left\{ \begin{array}{l} m^y_{o_0 r_0} m^y_{r_0 n_0} m^x_{n_0 s_0} \mu^y_{s_0 o_0} + m^x_{o_0 r_0} m^x_{r_0 n_0} m^y_{n_0 s_0} \mu^x_{s_0 o_0} \\ m^x_{o_0 r_0} m^y_{r_0 n_0} m^x_{n_0 s_0} \mu^x_{s_0 o_0} + m^y_{o_0 r_0} m^x_{r_0 n_0} m^y_{n_0 s_0} \mu^y_{s_0 o_0} \end{array} \right.$$

Die folgenden drei Terme existieren nur, wenn sich $|n_0\rangle$ nach A_2 transformiert

$$C_{jk}^{(10)} = \frac{1}{h^2} \sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \bar{V}_{r_0 o_0} \bar{V}_{s_0 o_0} \left\{ m^y_{o_0 s_0} m^x_{s_0 r_0} + m^x_{o_0 s_0} m^y_{s_0 r_0} \right\} m^z_{r_0 n_0} \mu^z_{n_0 o_0} ,$$

$$C_{jk}^{(11)} = \frac{1}{h^2} \sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \bar{V}_{r_0 n_0} \bar{V}_{s_0 n_0} m^z_{o_0 r_0} \left\{ m^y_{r_0 s_0} m^x_{s_0 n_0} + m^x_{r_0 s_0} m^y_{s_0 n_0} \right\} \mu^z_{n_0 o_0} ,$$

$$C_{jk}^{(12)} = \frac{1}{h^2} \sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \bar{V}_{r_0 o_0} \bar{V}_{s_0 n_0} \left\{ m^y_{o_0 r_0} m^z_{r_0 s_0} m^x_{s_0 n_0} + m^x_{o_0 r_0} m^z_{r_0 s_0} m^y_{s_0 n_0} \right\} \mu^z_{n_0 o_0} .$$

Die letzten drei Terme benötigen das Transformationsverhalten B_2.

$$C_{jk}^{(15)} = \frac{1}{h^2} \sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \bar{V}_{r_0 o_0} \bar{V}_{s_0 o_0} m^z_{o_0 n_0} \mu^z_{n_0 r_0} \left\{ m^y_{r_0 s_0} m^x_{s_0 o_0} + m^x_{r_0 s_0} m^y_{s_0 o_0} \right\} ,$$

$$C_{jk}^{(16)} = \frac{1}{h^2} \sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \bar{V}_{r_0 n_0} \bar{V}_{s_0 n_0} m^z_{o_0 n_0} \left\{ m^y_{n_0 s_0} m^x_{s_0 r_0} + m^x_{n_0 s_0} m^y_{s_0 r_0} \right\} \mu^z_{r_0 o_0} ,$$

$$C_{jk}^{(17)} = \frac{1}{h^2} \sum_{r_0}{}' \sum_{s_0}{}' \bar{V}_{r_0 o_0} \bar{V}_{s_0 n_0} m^z_{o_0 n_0} \left\{ m^y_{n_0 s_0} \mu^z_{s_0 r_0} m^x_{r_0 o_0} + m^x_{n_0 s_0} \mu^z_{s_0 r_0} m^y_{r_0 o_0} \right\} .$$

Die Diskussion der verbleibenden neun "dynamischen" Zweiliganden-funktionen wird ebenfalls exemplarisch für einen Term geführt. Aus Platzgründen benötigen wir zwei weitere Abkürzungen

$$\frac{2\nu_{s_i o_i}}{\nu^2_{s_i o_i} - \nu^2_{n_0 o_0}} = \hbar \eta_{s_i o_i} \quad , \quad \frac{2\nu_{n_0 o_0}}{\nu^2_{s_i o_i} - \nu^2_{n_0 o_0}} = \hbar \xi_{s_i o_i} \; .$$

Mit dieser Notation erhalten wir zunächst

$$f^{(5)}_{jk} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r_0}{}' \vec{\nu}^{-1}_{r_0 o_0} \Big\{$$

$$\Big\{ (\vec{m}_{o_0 r_0} \overleftrightarrow{T}_j \vec{m}_{o_j o_j})(\vec{m}_{n_0 o_0} \overleftrightarrow{T}_k \sum_{s_k} \xi_{s_k o_k} \vec{m}_{o_k s_k}) \vec{\mu}_{s_k o_k} \cdot \vec{m}_{r_0 n_0} +$$

$$(\vec{m}_{o_0 r_0} \overleftrightarrow{T}_k \vec{m}_{o_k o_k})(\vec{m}_{n_0 o_0} \overleftrightarrow{T}_j \sum_{s_j} \xi_{s_j o_j} \vec{m}_{o_j s_j}) \vec{\mu}_{s_j o_j} \cdot \vec{m}_{r_0 n_0} \Big\} \; .$$

Das Auftreten des Übergangsmoments $\vec{m}_{n_0 o_0}$ in diesem wie den folgenden vier Termen bedingt, daß diese Funktionen nur für das Transformationsverhalten B_2 des angeregten Zustandes $|n_0>$ zur Rotationsstärke beitragen.

In Komponentenschreibweise ergibt sich der Ausdruck in der Klammer zu

$$\Big\{ (\vec{e}_y \overleftrightarrow{T}_j \vec{m}_{o_j o_j})(\vec{e}_z \overleftrightarrow{T}_k \sum_{s_k} \xi_{s_k o_k} \vec{m}_{o_k s_k} \mu^{y}_{s_k o_k}) \, m^{y}_{o_0 r_0} m^{y}_{r_0 n_0} m^{z}_{n_0 o_0} +$$

$$(\vec{e}_x \overleftrightarrow{T}_k \vec{m}_{o_k o_k})(\vec{e}_z \overleftrightarrow{T}_j \sum_{s_j} \xi_{s_j o_j} \vec{m}_{o_j s_j} \mu^{x}_{s_j o_j}) \, m^{x}_{o_0 r_0} m^{x}_{r_0 n_0} m^{z}_{n_0 o_0} \Big\} \; .$$

Gehen wir zu den ligandenspezifischen Koordinatensystemen über, so finden wir

$$(-1)^{j+k} \Big\{ -(\vec{e}^{(2)}_j \overleftrightarrow{T}_j \vec{m}_{o_j o_j})(\vec{e}^{(3)}_k \overleftrightarrow{T}_k \sum_{s_k} \xi_{s_k o_k} \vec{m}_{o_k s_k} \mu^{(1)}_{s_k o_k}) \, m^{y}_{o_0 r_0} m^{y}_{r_0 n_0} m^{y}_{n_0 o_0} +$$

$$(\vec{e}^{(2)}_k \overleftrightarrow{T}_k \vec{m}_{o_k o_k})(\vec{e}^{(3)}_j \overleftrightarrow{T}_j \sum_{s_j} \xi_{s_j o_j} \vec{m}_{o_j s_j} \mu^{(1)}_{s_j o_j}) \, m^{x}_{o_0 r_0} m^{x}_{r_0 n_0} m^{z}_{n_0 o_0} \Big\} \; .$$

Berücksichtigen wir die Relationen

$$\langle A_1 | \vec{m}_x | E_2 \rangle = \langle A_1 | m_y | E_1 \rangle \;,$$
$$\langle E_2 | \vec{m}_x | B_2 \rangle = - \langle E_1 | m_y | B_2 \rangle \;,$$

so können wir zusammenfassen und erhalten

$$f^{(5)}_{jk} = (-1)^{j+k} \Big\{ (\vec{e}^{(2)}_j \overleftrightarrow{T}_j \cdot \vec{m}_{a_j a_j})(\vec{e}^{(3)}_k \overleftrightarrow{T}_k \cdot \sum_{s_k} \xi_{s_k a_k} \vec{m}_{a_k s_k} \mu^{(1)}_{s_k a_k}) + (j \leftrightarrow k) \Big\} \times$$
$$\times \frac{1}{h} \sum_{r_0}{}' \nu^{-1}_{r_0 a_0} m^{x}_{a_0 r_0} m^{x}_{r_0 n_0} m^{z}_{n_0 a_0} \;,$$

wobei ($j \leftrightarrow k$) den vorstehenden Term mit vertauschten Indizes bezeichnet. Die verbleibenden Funktionen lauten:

$$f^{(6)}_{jk} = (-1)^{j+k} \Big\{ (\vec{e}^{(2)}_j \overleftrightarrow{T}_j \cdot \vec{m}_{a_j a_j})(\vec{e}^{(3)}_k \overleftrightarrow{T}_k \cdot \sum_{s_k} \xi_{s_k a_k} \vec{m}_{a_k s_k} \mu^{(1)}_{s_k a_k}) + (j \leftrightarrow k) \Big\} \times$$
$$\times \frac{1}{h} \sum_{r_0}{}' \nu^{-1}_{r_0 n_0} m^{x}_{a_0 r_0} m^{x}_{r_0 n_0} m^{z}_{n_0 a_0} \;,$$

$$f^{(7)}_{jk} = (-1)^{j+k} \Big\{ (\vec{e}^{(2)}_j \overleftrightarrow{T}_j \cdot \vec{m}_{a_j a_j})(\vec{e}^{(3)}_k \overleftrightarrow{T}_k \cdot \sum_{s_k} \eta_{s_k a_k} \vec{m}_{a_k s_k} m^{(2)}_{s_k a_k}) + (j \leftrightarrow k) \Big\} \times$$
$$\times \frac{1}{h} \sum_{r_0}{}' \nu^{-1}_{r_0 a_0} m^{z}_{a_0 n_0} \mu^{y}_{n_0 r_0} m^{x}_{r_0 a_0} \;,$$

$$f^{(8)}_{jk} = (-1)^{j+k} \Big\{ (\vec{e}^{(2)}_j \overleftrightarrow{T}_j \cdot \vec{m}_{a_j a_j})(\vec{e}^{(3)}_k \overleftrightarrow{T}_k \cdot \sum_{s_k} \eta_{s_k a_k} \vec{m}_{a_k s_k} m^{(2)}_{s_k a_k}) + (j \leftrightarrow k) \Big\} \times$$
$$\times \frac{1}{h} \sum_{r_0}{}' \nu^{-1}_{r_0 n_0} m^{z}_{a_0 n_0} m^{x}_{n_0 r_0} \mu^{y}_{r_0 a_0} \;,$$

$$f^{(9)}_{jk} = - (-1)^{j+k} m^{z}_{a_0 n_0} m^{z}_{n_0 a_0} \times$$

$$\times \Big\{ (\vec{e}^{(3)}_j \overleftrightarrow{T}_j \cdot \sum_{r_j} \eta_{r_j a_j} \vec{m}_{a_j r_j} m^{(2)}_{r_j a_j})(\vec{e}^{(3)}_k \overleftrightarrow{T}_k \cdot \sum_{s_k} \xi_{s_k a_k} \vec{m}_{a_k s_k} \mu^{(1)}_{s_k a_k}) + (j \leftrightarrow k) \Big\} \;.$$

Die beiden nächsten Terme existieren nur für angeregte Zustände $|n_0\rangle$, die sich nach A_2 transformieren.

$$f_{jk}^{(13)} = (-1)^{j+k} \left\{ (\vec{e}_j^{(2)} \overleftrightarrow{T}_j \cdot \vec{m}_{o_j a_j})(\vec{e}_k^{(2)} \overleftrightarrow{T}_k \cdot \sum_{s_k} \eta_{s_k a_k} \vec{m}_{a_k s_k} \mu^{(3)}_{s_k a_k}) + (j \leftrightarrow k) \right\} \times$$
$$\times \frac{1}{h} \sum_{r_o}{}' \nu^{-1}_{r_o n_o} m^{y}_{o_o r_o} m^{x}_{r_o n_o} \mu^{z}_{n_o o_o} \quad ,$$

$$f_{jk}^{(14)} = (-1)^{j+k} \left\{ (\vec{e}_j^{(2)} \overleftrightarrow{T}_j \cdot \vec{m}_{o_j a_j})(\vec{e}_k^{(2)} \overleftrightarrow{T}_k \cdot \sum_{s_k} \eta_{s_k a_k} \vec{m}_{a_k s_k} \mu^{(3)}_{s_k a_k}) + (j \leftrightarrow k) \right\} \times$$
$$\times \frac{1}{h} \sum_{r_o}{}' \nu^{-1}_{r_o o_o} m^{x}_{o_o r_o} m^{y}_{r_o n_o} \mu^{z}_{n_o o_o} \quad .$$

Die letzten zwei Funktionen benötigen wieder das Transformationsverhalten B_2 des angeregten Zustandes.

$$f_{jk}^{(18)} = (-1)^{j+k} \left\{ (\vec{e}_j^{(2)} \overleftrightarrow{T}_j \cdot \vec{m}_{o_j a_j})(\vec{e}_k^{(1)} \overleftrightarrow{T}_k \cdot \sum_{s_k} \xi_{s_k a_k} \vec{m}_{a_k s_k} \mu^{(3)}_{s_k a_k}) + (j \leftrightarrow k) \right\} \times$$
$$\times \frac{1}{h} \sum_{r_o}{}' \nu^{-1}_{r_o n_o} m^{z}_{o_o n_o} m^{x}_{n_o r_o} m^{x}_{r_o o_o} \quad ,$$

$$f_{jk}^{(19)} = (-1)^{j+k} \left\{ (\vec{e}_j^{(2)} \overleftrightarrow{T}_j \cdot \vec{m}_{o_j a_j})(\vec{e}_k^{(1)} \overleftrightarrow{T}_k \cdot \sum_{s_k} \xi_{s_k a_k} \vec{m}_{a_k s_k} \mu^{(3)}_{s_k a_k}) + (j \leftrightarrow k) \right\} \times$$
$$\times \frac{1}{h} \sum_{r_o}{}' \nu^{-1}_{r_o o_o} m^{z}_{o_o n_o} m^{x}_{n_o r_o} m^{x}_{r_o o_o} \quad .$$

Mit den Polarisierbarkeitstensoren aus Anhang 4 und den dort aufgeführten Auswahlregeln und Symmetrierelationen finden wir das Ergebnis

$$R_n^{(2)} = \sum_{j}^{1,2} \sum_{k}^{3,4} (-1)^{j+k} \sum_{\alpha} \Phi_\alpha(\ell_j, \ell_k) \quad .$$

In den Ausdrücken für die Zweiligandenfunktionen $\Phi_\alpha(\ell_j,\ell_k)$ verwenden wir die Notation

$$m^{(\varrho)}(\ell_i) = m^{(\varrho)}_{0_i 0_i} \quad , \quad \alpha^{(\varrho\sigma)}(\ell_i) = \alpha^{(\varrho\sigma)}_i(\gamma_{n_0 0_0}) \quad , \quad \gamma^{(\varrho\sigma)}(\ell_i) = \gamma^{(\varrho\sigma)}_i(\gamma_{n_0 0_0}) \quad ,$$

$$t_{\varrho\sigma}(\ell_i) = \vec{e}^{\,(\varrho)}_i \cdot \overleftrightarrow{T}_i \cdot \vec{e}^{\,(\sigma)}_i = \vec{e}^{\,(\sigma)}_i \cdot \overleftrightarrow{T}_i \cdot \vec{e}^{\,(\varrho)}_i = t_{\sigma\varrho}(\ell_i) \; .$$

Für das Transformationsverhalten A_1 des angeregten Zustandes existiert nur eine Zweiligandenfunktion

$$\Phi_1(\ell_j,\ell_k) = 2\,\alpha^{xx}_{0_0 n_0}\,\gamma^{xy}_{n_0 0_0}\,\big(m^{(2)}(\ell_j)\,t_{22}(\ell_j) + m^{(3)}(\ell_j)\,t_{23}(\ell_j)\big)\times \\ \times\big(m^{(2)}(\ell_k)\,t_{22}(\ell_k) + m^{(3)}(\ell_k)\,t_{23}(\ell_k)\big) \; ,$$

ebenso für das Transformationsverhalten B_1

$$\Phi_1(\ell_j,\ell_k) = 2\,\alpha^{xy}_{0_0 n_0}\,\gamma^{xx}_{n_0 0_0}\,\big(m^{(2)}(\ell_j)\,t_{22}(\ell_j) + m^{(3)}(\ell_j)\,t_{23}(\ell_j)\big)\times \\ \times\big(m^{(2)}(\ell_k)\,t_{22}(\ell_k) + m^{(3)}(\ell_k)\,t_{23}(\ell_k)\big) \; .$$

Gehört der angeregte Zustand zur Darstellung A_2, so gibt es zwei Funktionen

$$\Phi_1(\ell_j,\ell_k) = \Big\{2\,\alpha^{xy}_{0_0 n_0}\,\gamma^{xx}_{n_0 0_0} + A^{zyx}_{0_0 n_0}\,\mathrm{Im}\,\mu^{z}_{n_0 a_0}\Big\}\big(m^{(2)}(\ell_j)\,t_{22}(\ell_j) + m^{(3)}(\ell_j)\,t_{23}(\ell_j)\big)\times \\ \times\big(m^{(2)}(\ell_k)\,t_{22}(\ell_k) + m^{(3)}(\ell_k)\,t_{23}(\ell_k)\big) \; ,$$

$$\Phi_2(\ell_j,\ell_k) = -\,\alpha^{xy}_{0_0 n_0}\,\mathrm{Im}\,\mu^{z}_{n_0 0_0}\Big\{\big(m^{(2)}(\ell_j)\,t_{22}(\ell_j) + m^{(3)}(\ell_j)\,t_{23}(\ell_j)\big)\times \\ \times\big(\alpha^{(23)}(\ell_k)\,t_{22}(\ell_k) + \alpha^{(33)}(\ell_k)\,t_{23}(\ell_k)\big) + (j\leftrightarrow k)\Big\} \; ,$$

für das Transformationsverhalten B_2 schließlich vier Funktionen

$$\Phi_1(\ell_j,\ell_k) = \{ 2\,\alpha^{xx}_{a_0 n_0}\gamma^{xy}_{n_0 a_0} + m^{z}_{a_0 n_0} T^{zyx}_{n_0 a_0} \}\{ (m^{(2)}(\ell_j)\,t_{22}(\ell_j) + m^{(3)}(\ell_j)\,t_{23}(\ell_j)) \times \times (m^{(2)}(\ell_k)\,t_{22}(\ell_k) + m^{(3)}(\ell_k)\,t_{23}(\ell_k)) ,$$

$$\Phi_2(\ell_j,\ell_k) = - m^{z}_{a_0 n_0}\gamma^{xy}_{n_0 a_0}\{ (m^{(2)}(\ell_j)\,t_{22}(\ell_j) + m^{(3)}(\ell_j)\,t_{23}(\ell_j)) \times \times (\alpha^{(22)}(\ell_k)\,t_{23}(\ell_k) + \alpha^{(23)}(\ell_k)\,t_{33}(\ell_k)) + (j\leftrightarrow k)\} ,$$

$$\Phi_3(\ell_j,\ell_k) = - m^{z}_{a_0 n_0}\alpha^{xx}_{a_0 n_0}\{ (m^{(2)}(\ell_j)\,t_{22}(\ell_j) + m^{(3)}(\ell_j)\,t_{23}(\ell_j)) \times \times (\gamma^{(12)}(\ell_k)\,t_{23}(\ell_k) + \gamma^{(13)}(\ell_k)[t_{33}(\ell_k) - t_{11}(\ell_k)]) + (j\leftrightarrow k)$$

$$\Phi_4(\ell_j,\ell_k) = (m^{z}_{a_0 n_0})^2\{ (\alpha^{(22)}(\ell_j)\,t_{23}(\ell_j) + \alpha^{(23)}(\ell_j)\,t_{33}(\ell_j)) \times \times (\gamma^{(12)}(\ell_k)\,t_{23}(\ell_k) + \gamma^{(13)}(\ell_k)\,t_{33}(\ell_k)) + (j\leftrightarrow k)\} .$$

Kennzeichnen wir das Transformationsverhalten des angeregten Zustandes durch einen entsprechenden Index, so lautet das Ergebnis für die Rotationsstärke der D_{2d} -Derivate

$$R_{A_1} = \varepsilon_{A_1}[\lambda(\ell_1)-\lambda(\ell_2)][\lambda(\ell_3)-\lambda(\ell_4)] ,$$

$$R_{B_1} = \varepsilon_{B_1}[\lambda(\ell_1)-\lambda(\ell_2)][\lambda(\ell_3)-\lambda(\ell_4)] ,$$

$$R_{A_2} = \varepsilon_{A_2}[\lambda(\ell_1)-\lambda(\ell_2)][\lambda(\ell_3)-\lambda(\ell_4)] + \varrho_{A_2}\{[\lambda(\ell_1)-\lambda(\ell_2)][\kappa(\ell_3)-\kappa(\ell_4)] + [\kappa(\ell_1)-\kappa(\ell_2)][\lambda(\ell_3)-\lambda(\ell_4)]\} ,$$

$$R_{B_2} = \varepsilon_{B_2}[\lambda(\ell_1)-\lambda(\ell_2)][\lambda(\ell_3)-\lambda(\ell_4)] + \varrho_{B_2}\{[\lambda(\ell_1)-\lambda(\ell_2)][\eta(\ell_3)-\eta(\ell_4)] + [\eta(\ell_1)-\eta(\ell_2)][\lambda(\ell_3)-\lambda(\ell_4)]\} + \sigma_{B_2}\{[\lambda(\ell_1)-\lambda(\ell_2)][\xi(\ell_3)-\xi(\ell_4)] + [\xi(\ell_1)-\xi(\ell_2)][\lambda(\ell_3)-\lambda(\ell_4)]\} + \tau_{B_2}\{[\eta(\ell_1)-\eta(\ell_2)][\omega(\ell_3)-\omega(\ell_4)] + [\omega(\ell_1)-\omega(\ell_2)][\eta(\ell_3)-\eta(\ell_4)]\} ,$$

mit den gerüstspezifischen Konstanten

$$\varepsilon_{A_1} = 2\,\alpha^{xx}_{0_0 n_0}\,\gamma^{xy}_{n_0 0_0} \quad ,$$

$$\varepsilon_{B_1} = 2\,\alpha^{xy}_{0_0 n_0}\,\gamma^{xx}_{n_0 0_0} \quad ,$$

$$\varepsilon_{A_2} = 2\,\alpha^{xy}_{0_0 n_0}\,\gamma^{xx}_{n_0 0_0} + A^{zyx}_{0_0 n_0}\,\mathrm{Im}\,\mu^{z}_{n_0 0_0} \quad ,$$

$$\varrho_{A_2} = -\,\alpha^{xy}_{0_0 n_0}\,\mathrm{Im}\,\mu^{z}_{n_0 0_0} \quad ,$$

$$\varepsilon_{B_2} = 2\,\alpha^{xx}_{0_0 n_0}\,\gamma^{xy}_{n_0 0_0} + m^{z}_{0_0 n_0}\,\Gamma^{zyx}_{n_0 0_0} \quad ,$$

$$\varrho_{B_2} = -\,m^{z}_{0_0 n_0}\,\gamma^{xy}_{n_0 0_0} \quad ,$$

$$\sigma_{B_2} = -\,m^{z}_{0_0 n_0}\,\alpha^{xx}_{0_0 n_0} \quad ,$$

$$\tau_{B_2} = \left(m^{z}_{0_0 n_0}\right)^2$$

und den ligandenspezifischen Parametern

$$\lambda(\ell_i) = m^{(2)}(\ell_i)\,t_{22}(\ell_i) + m^{(3)}(\ell_i)\,t_{23}(\ell_i) \quad ,$$

$$\kappa(\ell_i) = \alpha^{(23)}(\ell_i)\,t_{22}(\ell_i) + \alpha^{(33)}(\ell_i)\,t_{23}(\ell_i) \quad ,$$

$$\eta(\ell_i) = \alpha^{(22)}(\ell_i)\,t_{23}(\ell_i) + \alpha^{(23)}(\ell_i)\,t_{33}(\ell_i) \quad ,$$

$$\xi(\ell_i) = \gamma^{(12)}(\ell_i)\,t_{23}(\ell_i) + \gamma^{(13)}(\ell_i)\left[t_{33}(\ell_i) - t_{11}(\ell_i)\right] \quad ,$$

$$\omega(\ell_i) = \gamma^{(12)}(\ell_i)\,t_{23}(\ell_i) + \gamma^{(13)}(\ell_i)\,t_{33}(\ell_i) \quad .$$

Dabei beziehen sich die dynamischen Polarisierbarkeiten der Liganden auf die jeweilige Absorptionsfrequenz des Chromophors. Da Wasserstoffatome dem Gerüst zugerechnet werden, gilt $\lambda(H) = \kappa(H) = \eta(H) = \xi(H) = \omega(H) = 0$.

Die geometrischen Faktoren $t_{\rho\sigma}(\ell_i)$ hängen von der Lage der Entwicklungsstellen $\vec{r}_i$ für die Multipolentwicklung der Wechselwirkungsoperatoren $\mathcal{H}_{oi}$ ab. Wählt man die Entwicklungspunkte in der jeweiligen Spiegelebene des Gerüstes, so erhält man mit den Bezeichnungen $a(\ell_i)$ für den Abstand $|\vec{r}_i|$ des Entwicklungspunktes vom zentralen Kohlenstoffatom und $\beta(\ell_i)$ für den Winkel zwischen $\vec{r}_i$ und dem Einheitsvektor $\vec{e}_i^{(3)}$

$$
\begin{aligned}
t_{11}(\ell_i) &= a^{-3}(\ell_i) \quad , \\
t_{22}(\ell_i) &= a^{-3}(\ell_i)\{1 - 3\sin^2\beta(\ell_i)\} \quad , \\
t_{23}(\ell_i) &= -3\,a^{-3}(\ell_i)\sin\beta(\ell_i)\cos\beta(\ell_i) \quad , \\
t_{33}(\ell_i) &= a^{-3}(\ell_i)\{1 - 3\cos^2\beta(\ell_i)\} \quad .
\end{aligned}
$$

Rechnet man die Beträge der gerüstspezifischen Konstanten anteilig den Ligandenparametern zu nach dem Muster

$$
\lambda^{A_1}(\ell_i) = \sqrt{|\varepsilon_{A_1}|}\,\lambda(\ell_i)
$$

mit $\qquad \varepsilon_{A_1} = \operatorname{sgn}\varepsilon_{A_1}\,|\varepsilon_{A_1}| \quad ,$

so erhält man

$$
R_{A_1} = \operatorname{sgn}\varepsilon_{A_1}\,[\lambda^{A_1}(\ell_1) - \lambda^{A_1}(\ell_2)][\lambda^{A_1}(\ell_3) - \lambda^{A_1}(\ell_4)]
$$

und entsprechende Ausdrücke für die Rotationsstärken der anderen Übergänge. Das Resultat der quantenmechanischen Behandlung besitzt also genau die Struktur, die die Theorie der Chiralitätsfunktionen erwarten läßt.

Es sei bemerkt, daß die Form des Ergebnisses unverändert bleibt, wenn man das quantenmechanische Modell der D_{2d} -Derivate durch Einführung geeigneter Abschirmfelder modifiziert, um die Konvergenz der Störungsrechnung zu beschleunigen. Dasselbe gilt, wenn in der Multipolentwicklung der Wechselwirkungsoperatoren höhere Multipolmomente der Liganden berücksichtigt werden.

Zu den Voraussetzungen, unter denen das Resultat gewonnen wurde, gehört die Transparenz der Liganden im Absorptionsgebiet des Chromophors. Die Anregungsenergien der elektronischen Übergänge eines zulässigen Liganden müssen hinreichend groß gegenüber denen der betrachteten Übergänge des Chromophors sein. Es liegt nahe, Liganden mit sehr hoch liegenden Anregungszuständen als statische Ladungsverteilungen zu behandeln. Ein solches Vorgehen entspricht der Vernachlässigung der dynamischen Polarisierbarkeiten, d.h. der Parameter $K(\ell)$, $\eta(\ell)$, $\xi(\ell)$, $\omega(\ell)$ derartiger Liganden. Wird diese Näherungsannahme für alle Liganden eines D_{2d} -Derivats gemacht, so ergibt sich die Rotationsstärke als Summe der "statischen" Zweiligandenfunktionen, sofern in diesen die Matrixelemente $(o_i r_0 \mid s_0 o_i)$ durch Matrixelemente $\langle r_0 \mid \mathcal{V}_i \mid s_0 \rangle$ der potentiellen Energie $\mathcal{V}_i$ des Chromophors im Feld des Liganden am Platz i ersetzt werden, und wir erhalten für die Rotationsstärken aller betrachteten Übergänge

$$R_n = \varepsilon_n \left[\lambda(\ell_1) - \lambda(\ell_2)\right]\left[\lambda(\ell_3) - \lambda(\ell_4)\right] .$$

In dieser Näherung ist das Verhältnis der Rotationsstärken zweier Übergänge für alle D_{2d} -Derivate konstant.

$$\frac{R_{n_1}}{R_{n_2}} = \frac{\varepsilon_{n_1}}{\varepsilon_{n_2}} .$$

IV Schlußbemerkungen

Die vorliegende quantenmechanische Diskussion der Rotationsstärke der Allenderivate bestätigt erneut (vgl. [5,7]) die physikalische Relevanz der Theorie der Chiralitätsfunktionen [15]

Die Rotationsstärke von Allenderivaten im Transparenzgebiet der Liganden ergibt sich in der störungstheoretischen Behandlung als Summe zweier Komponenten, deren relative Bedeutung davon abhängt, wie weitgehend eine Bedingung über Art und Fixierung der Liganden, die D_{2d} -Bedingung, erfüllt ist. Für D_{2d} -Derivate ist nur die D_{2d} -Komponente zuständig. Sie ergibt sich in zweiter Ordnung der Störungsrechnung als Summe von Zweiligandenfunktionen mit der von der Theorie der Chiralitätsfunktionen geforderten Struktur. Die Störungsrechnung erster Ordnung liefert die andere Komponente, die ausschließlich dem Einfluß von Abweichungen von der Geometrie der D_{2d} -Derivate Rechnung trägt und daher bei geringen Abweichungen als Korrektur zu werten ist.

In einem weiteren Näherungsschritt ergibt sich die D_{2d} -Komponente der Rotationsstärke als Polynom bzw. als Summe von Polynomen in ligandenspezifischen Parametern, die sich aus Komponenten des elektrischen Dipolmoments, der dynamischen Polarisierbarkeiten und geometrischen Faktoren zusammensetzen, und gerüstspezifischen Konstanten des jeweils betrachteten Überganges.

Experimentelle Daten, die einen Test der Theorie ermöglichen, sind uns nicht bekannt geworden, werden jedoch in Kürze erwartet [18] .

V Anhang

1. Auswahlregeln

Wir fassen die Elemente der Symmetriegruppe D_{2d} des Allengerüstes zum einen als geometrische Operationen bezüglich eines raumfesten Koordinatensystems $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$, zum anderen als Permutationen von Liganden bezüglich raumfester Gerüstplätze 1,2,3,4 auf und treffen folgende Verabredungen: Eine Drehung R_φ positiven Winkels φ um die z-Achse erfolgt im Uhrzeigersinn, wenn man antiparallel zu $\vec{e}_z$ blickt. Spiegelungen σ werden durch Angabe der Spiegelebene gekennzeichnet, e ist die identische Operation. Produkte geometrischer Operationen werden von rechts nach links gelesen. Eine Permutation $(ijk\ldots)$ bringt den Liganden vom Platz i an den Platz j, den Liganden vom Platz j an den Platz k, den Liganden vom Platz k an den Platz ... usw.

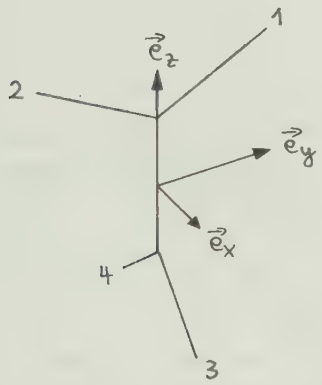

Abb. 4

In der folgenden Tabelle ist ein vollständiger Satz inäquivalenter irreduzibler unitärer Matrixdarstellungen der Gruppe D_{2d} angegeben; in der letzten Zeile steht der Charakter der E-Darstellung.

D_{2d}	(1) e	(12)(34) R_π	(12) σ_{xz}	(34) σ_{yz}	(1324) $\sigma_{xy}R_{\frac{\pi}{2}}$	(1423) $R_\pi\sigma_{xy}R_{\frac{\pi}{2}}$	(13)(24) $\sigma_{xz}\sigma_{xy}R_{\frac{\pi}{2}}$	(14)(23) $\sigma_{yz}\sigma_{xy}R_{\frac{\pi}{2}}$
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
B_1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_2	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
E	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$
χ^E	2	−2	0	0	0	0	0	0

In der nächsten Tabelle sind die Auswahlregeln für Matrixelemente der Komponenten des elektrischen und magnetischen Dipolmoments zwischen Zuständen, die sich nach irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_{2d} transformieren, zusammengefaßt. Dabei bezeichnen $|A_1\rangle, |A_1'\rangle$ zwei nicht notwendig verschiedene Vektoren, die zur Darstellung A_1 gehören; entsprechend sind die Vektoren $|A_2\rangle, |A_2'\rangle$, $|B_1\rangle, |B_1'\rangle, |B_2\rangle, |B_2'\rangle$ erklärt. $|E_1\rangle, |E_2\rangle$ ist ein Paar von Vektoren, die sich als Partner nach der ersten bzw. zweiten Spalte der Matrizen der E-Darstellung transformieren, $|E_1'\rangle, |E_2'\rangle$ ein zweites derartiges Paar. In der Tabelle sind zu jedem Paar von Vektoren diejenigen Komponenten des elektrischen bzw. magnetischen Dipolmoments (bezüglich des Koordinatensystems der Abb. 4) angegeben, deren entsprechende Matrixelemente nicht aus Symmetriegründen verschwinden.

	$\lvert A_1' \rangle$	$\lvert A_2' \rangle$	$\lvert B_1' \rangle$	$\lvert B_2' \rangle$	$\lvert E_1' \rangle$	$\lvert E_2' \rangle$
$\langle A_1 \rvert$	$\times$	μ_z	$\times$	m_z	m_y, μ_x	m_x, μ_y
$\langle A_2 \rvert$	μ_z	$\times$	m_z	$\times$	m_x, μ_y	m_y, μ_x
$\langle B_1 \rvert$	$\times$	m_z	$\times$	μ_z	m_x, μ_y	m_y, μ_x
$\langle B_2 \rvert$	m_z	$\times$	μ_z	$\times$	m_y, μ_x	m_x, μ_y
$\langle E_1 \rvert$	m_y, μ_x	m_x, μ_y	m_x, μ_y	m_y, μ_x	m_z	μ_z
$\langle E_2 \rvert$	m_x, μ_y	m_y, μ_x	m_y, μ_x	m_x, μ_y	μ_z	m_z

Weiterhin gelten folgende Relationen:

$$\langle A_1 | m_y | E_1' \rangle = \langle A_1 | m_x | E_2' \rangle \quad ; \quad \langle A_1 | \mu_x | E_1' \rangle = \langle A_1 | \mu_y | E_2' \rangle$$

$$\langle A_2 | m_x | E_1' \rangle = -\langle A_2 | m_y | E_2' \rangle \quad ; \quad \langle A_2 | \mu_y | E_1' \rangle = -\langle A_2 | \mu_x | E_2' \rangle$$

$$\langle B_1 | m_x | E_1' \rangle = \langle B_1 | m_y | E_2' \rangle \quad ; \quad \langle B_1 | \mu_y | E_1' \rangle = \langle B_1 | \mu_x | E_2' \rangle$$

$$\langle B_2 | m_y | E_1' \rangle = -\langle B_2 | m_x | E_2' \rangle \quad ; \quad \langle B_2 | \mu_x | E_1' \rangle = -\langle B_2 | \mu_y | E_2' \rangle$$

$$\langle E_1 | m_z | E_1' \rangle = -\langle E_2 | m_z | E_2' \rangle \quad ; \quad \langle E_2 | \mu_z | E_1' \rangle = -\langle E_1 | \mu_z | E_2' \rangle$$

In der letzten Tabelle finden sich die Auswahlregeln für Matrixelemente der Komponenten des elektrischen und magnetischen Dipolmoments zwischen Zuständen der Liganden, die sich nach irreduziblen Darstellungen ihrer Lagegruppe C_s transformieren. Dabei bezeichnen für $i = 1,2,3,4$ $|S_i\rangle$ bzw. $|A_i\rangle$ Zustände eines Liganden am Platz i, die symmetrisch bzw. antimetrisch unter der Spiegelung an der Ebene durch das zentrale Kohlenstoffatom und diesen Gerüstplatz sind.

$i=1,2$	$\|S_i'\rangle$	$\|A_i'\rangle$
$\langle S_i\|$	m_y, m_z, μ_x	m_x, μ_y, μ_z
$\langle A_i\|$	m_x, μ_y, μ_z	m_y, m_z, μ_x

$i=3,4$	$\|S_i'\rangle$	$\|A_i'\rangle$
$\langle S_i\|$	m_x, m_z, μ_y	m_y, μ_x, μ_z
$\langle A_i\|$	m_y, μ_x, μ_z	m_x, m_z, μ_y

2. Symmetrieeigenschaften der Zweiligandenfunktionen

In den folgenden Tabellen ist für jeden der neunzehn Terme $g_{jl}^{(\alpha)}$ das Transformationsverhalten des angeregten Zustandes $|n_0\rangle$ und der jeweiligen Zwischenzustände $|r_0\rangle, |s_0\rangle, |r_j\rangle, |s_j\rangle, |r_e\rangle, |s_e\rangle$ angegeben, das für das Nichtverschwinden de- entsprechenden Summanden notwendig ist.

$g_{j\ell}^{(1)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_0\rangle$
$j<\ell$	A_1	E_1	E_2
	A_2	E_1	E_2
	B_1	E_1	E_2
	B_2	E_1	E_2
$j>\ell$	A_1	E_2	E_1
	A_2	E_2	E_1
	B_1	E_2	E_1
	B_2	E_2	E_1

$g_{j\ell}^{(2)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_0\rangle$
$j<\ell$	A_1	E_1	E_2
	A_2	E_1	E_1
	B_1	E_1	E_1
	B_2	E_1	E_2
$j>\ell$	A_1	E_2	E_1
	A_2	E_2	E_2
	B_1	E_2	E_2
	B_2	E_2	E_1

$g_{j\ell}^{(3)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_0\rangle$
$j<\ell$	A_1	E_1	E_2
	A_2	E_2	E_2
	B_1	E_2	E_2
	B_2	E_1	E_2
$j>\ell$	A_1	E_2	E_1
	A_2	E_1	E_1
	B_1	E_1	E_1
	B_2	E_2	E_1

In den folgenden Tafeln werden zur Charakterisierung des Transformationsverhaltens von Zwischenzuständen der Liganden die Symbole $\sim$ und $\nsim$ benutzt. $\sim$ bedeutet, daß der Zustand sich wie der Grundzustand des jeweiligen Liganden transformiert; $\nsim$ heißt, er transformiert sich anders, d.h. antimetrisch (symmetrisch), wenn der Grundzustand symmetrisch (antimetrisch) ist.

$g_{je}^{(4)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_0\rangle$
$j<\ell$	A_1	E_1	E_2
	A_2	E_2	E_1
	B_1	E_2	E_1
	B_2	E_1	E_2
$j>\ell$	A_1	E_2	E_1
	A_2	E_1	E_2
	B_1	E_1	E_2
	B_2	E_2	E_1

$g_{je}^{(5)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_e\rangle$
$j<\ell$	A_1	E_1	$\sim$
	A_2	E_1	$\nsim$
	B_1	E_1	$\nsim$
	B_2	E_1	$\sim$
$j>\ell$	A_1	E_2	$\sim$
	A_2	E_2	$\nsim$
	B_1	E_2	$\nsim$
	B_2	E_2	$\sim$

$g_{je}^{(6)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_e\rangle$
$j<\ell$	A_1	E_1	$\sim$
	A_2	E_2	$\nsim$
	B_1	E_2	$\nsim$
	B_2	E_1	$\sim$
$j>\ell$	A_1	E_2	$\sim$
	A_2	E_1	$\nsim$
	B_1	E_1	$\nsim$
	B_2	E_2	$\sim$

$g_{je}^{(7)}$	$\|n_0\rangle$	$\|s_0\rangle$	$\|r_j\rangle$
$j<\ell$	A_1	E_2	$\sim$
	A_2	E_2	$\nsim$
	B_1	E_2	$\nsim$
	B_2	E_2	$\sim$
$j>\ell$	A_1	E_1	$\sim$
	A_2	E_1	$\nsim$
	B_1	E_1	$\nsim$
	B_2	E_1	$\sim$

$g_{je}^{(8)}$	$\|n_0\rangle$	$\|s_0\rangle$	$\|r_j\rangle$
$j<\ell$	A_1	E_2	$\sim$
	A_2	E_1	$\nsim$
	B_1	E_1	$\nsim$
	B_2	E_2	$\sim$
$j>\ell$	A_1	E_1	$\sim$
	A_2	E_2	$\nsim$
	B_1	E_2	$\nsim$
	B_2	E_1	$\sim$

$g_{je}^{(9)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_j\rangle$	$\|s_e\rangle$
$j<\ell$	A_1	$\sim$	$\sim$
	A_2	$\nsim$	$\nsim$
	B_1	$\nsim$	$\nsim$
	B_2	$\sim$	$\sim$
$j>\ell$	A_1	$\sim$	$\sim$
	A_2	$\nsim$	$\nsim$
	B_1	$\nsim$	$\nsim$
	B_2	$\sim$	$\sim$

$g_{j\ell}^{(10)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_0\rangle$
$j<\ell$	A_2	B_1	E_1
$j>\ell$	A_2	B_1	E_2

$g_{j\ell}^{(11)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_0\rangle$
$j<\ell$	A_2	B_2	E_1
$j>\ell$	A_2	B_2	E_2

$g_{j\ell}^{(12)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_0\rangle$
$j<\ell$	A_2	E_1	E_1
$j>\ell$	A_2	E_2	E_2

$g_{j\ell}^{(13)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|r_j\rangle$
$j<\ell$	A_2	E_1	$\sim$
$j>\ell$	A_2	E_2	$\sim$

$g_{j\ell}^{(14)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|r_\ell\rangle$
$j<\ell$	A_2	E_1	$\sim$
$j>\ell$	A_2	E_2	$\sim$

$g_{j\ell}^{(15)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_0\rangle$
$j<\ell$	B_2	B_1	E_2
$j>\ell$	B_2	B_1	E_1

$g_{j\ell}^{(16)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_0\rangle$
$j<\ell$	B_2	A_2	E_1
$j>\ell$	B_2	A_2	E_2

$g_{j\ell}^{(17)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|s_0\rangle$
$j<\ell$	B_2	E_2	E_1
$j>\ell$	B_2	E_1	E_2

$g_{j\ell}^{(18)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|r_\ell\rangle$
$j<\ell$	B_2	E_1	$\nwarrow$
$j>\ell$	B_2	E_2	$\nwarrow$

$g_{j\ell}^{(18)}$	$\|n_0\rangle$	$\|r_0\rangle$	$\|r_j\rangle$
$j<\ell$	B_2	E_2	$\nwarrow$
$j>\ell$	B_2	E_1	$\nwarrow$

3. Multipolentwicklung

Sind $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ geeignet gewählte Punkte im Inneren zweier sich nicht überlappender Ladungsverteilungen, so läßt sich die potentielle Energie W_{12} ihrer elektrostatischen Wechselwirkung nach Potenzen des reziproken Abstandes dieser Punkte entwickeln:

$$W_{12} = \sum_{\tau}^{0,\infty} W_{12}^{[\tau]} \quad .$$

Dabei bezeichnet $W_{12}^{[\tau]}$ die Summe der Wechselwirkungsenergien repräsentativer elektrischer Multipole der beiden Ladungsverteilungen mit der Rangsumme τ . Die ersten Glieder dieser Reihe lauten:

$$W_{12}^{[0]} = \frac{q_1 q_2}{r_{12}} \quad ,$$

$$W_{12}^{[1]} = \frac{1}{r_{12}^3} \left\{ \vec{m}_1(\vec{r}_1) \cdot \vec{r}_{12}\, q_2 - q_1\, \vec{r}_{12} \cdot \vec{m}_2(\vec{r}_2) \right\} \quad ,$$

$$W_{12}^{[2]} = \frac{1}{r_{12}^5} \left\{ r_{12}^2\, \vec{m}_1(\vec{r}_1) \cdot \vec{m}_2(\vec{r}_2) - 3\, \vec{m}_1(\vec{r}_1) \cdot \vec{r}_{12}\, \vec{r}_{12} \cdot \vec{m}_2(\vec{r}_2) \right\}$$

$$+ \frac{1}{r_{12}^5} \left\{ \vec{r}_{12} \cdot \overleftrightarrow{\Theta}_1(\vec{r}_1) \cdot \vec{r}_{12}\, q_2 + q_1\, \vec{r}_{12} \cdot \overleftrightarrow{\Theta}_2(\vec{r}_2) \cdot \vec{r}_{12} \right\} \quad .$$

Dabei haben wir die Bezeichnungen $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, $r_{12} = |\vec{r}_{12}|$ verwendet. q_1 und q_2 sind die Gesamtladungen der beiden Verteilungen, $\vec{m}_1(\vec{r}_1)$ und $\vec{m}_2(\vec{r}_2)$ ihre elektrischen Dipolmomente, $\overleftrightarrow{\Theta}_1(\vec{r}_1)$ und $\overleftrightarrow{\Theta}_2(\vec{r}_2)$ ihre reduzierten Quadrupolmomente, jeweils bezogen auf die Punkte $\vec{r}_1$ bzw. $\vec{r}_2$ als Ursprung.

Für den Operator der Coulombwechselwirkung zweier hinreichend weit voneinander entfernter quantenmechanischer Systeme gilt dieselbe Entwicklung mit den entsprechenden Operatoren anstelle der klassischen Multipolmomente.

4. Polarisierbarkeitstensoren

$\mathcal{H}$ sei der Hamiltonoperator eines neutralen Moleküls, $\vec{m}$ und $\vec{\mu}$ die Operatoren seines elektrischen bzw. magnetischen Dipolmoments, bezogen auf einen Ursprung im Inneren des Moleküls. Wird das Molekül in ein quasihomogenes statisches elektrisches Feld gebracht und die Energie seiner Wechselwirkung mit dem Feld der Multipolentwicklung unterworfen, so lautet sein Hamiltonoperator

$$\overline{\mathcal{H}} = \mathcal{H} - \vec{m}\cdot\vec{E}_0 + \cdots$$

wobei $\vec{E}_0$ die Feldstärke am Ursprung ist. Sind $|\bar{0}\rangle$ und $|\bar{n}\rangle$ Eigenzustände von $\overline{\mathcal{H}}$, die aus nicht entarteten Zuständen $|0\rangle$ und $|n\rangle$ des freien Moleküls hervorgehen, so führt die störungstheoretische Behandlung zu einer Entwicklung der Übergangsmomente $\vec{m}_{\bar{0}\bar{n}}$, $\vec{\mu}_{\bar{n}\bar{0}}$ nach Potenzen der Feldstärke gemäß

$$m^{\varrho}_{\bar{0}\bar{n}} = m^{\varrho}_{on} + \sum_{\sigma} \alpha^{\varrho\sigma}_{on} E^{\sigma}_0 + \frac{1}{2}\sum_{\sigma,\tau} A^{\varrho\sigma\tau}_{on} E^{\sigma}_0 E^{\tau}_0 + \cdots ,$$

$$\mu^{\varrho}_{\bar{n}\bar{0}} = \mu^{\varrho}_{no} + i\sum_{\sigma} \gamma^{\varrho\sigma}_{no} E^{\sigma}_0 + \frac{i}{2}\sum_{\sigma,\tau} T^{\varrho\sigma\tau}_{no} E^{\sigma}_0 E^{\tau}_0 + \cdots .$$

Die Tensoren $\overleftrightarrow{\alpha}_{on}$, $\overleftrightarrow{\gamma}_{no}$ der statischen Übergangspolarisierbarkeiten und $\overleftrightarrow{A}_{on}$, $\overleftrightarrow{T}_{no}$ der statischen Übergangshyperpolarisierbarkeiten ergeben sich zu

$$\alpha^{\varrho\sigma}_{on} = \frac{1}{\hbar}\sum_{r}{}' \nu^{-1}_{ro}\, m^{\sigma}_{or} m^{\varrho}_{rn} + \frac{1}{\hbar}\sum_{r}{}' \nu^{-1}_{rn}\, m^{\varrho}_{or} m^{\sigma}_{rn} ,$$

$$\gamma^{\varrho\sigma}_{no} = -\frac{i}{\hbar}\sum_{r}{}' \nu^{-1}_{ro}\, \mu^{\varrho}_{nr} m^{\sigma}_{ro} - \frac{i}{\hbar}\sum_{r}{}' \nu^{-1}_{rn}\, m^{\sigma}_{nr} \mu^{\varrho}_{ro} ,$$

$$
\begin{aligned}
A^{\rho\sigma\tau}_{on} = {} & \frac{1}{\hbar^2} \sum_r{}' \sum_s{}' \bar{\nu}^{-1}_{ro} \bar{\nu}^{-1}_{so} \left\{ m^{\sigma}_{or} m^{\tau}_{rs} m^{\rho}_{sn} + (\sigma \leftrightarrow \tau) \right\} \\
& + \frac{1}{\hbar^2} \sum_r{}' \sum_s{}' \bar{\nu}^{-1}_{rn} \bar{\nu}^{-1}_{sn} \left\{ m^{\rho}_{or} m^{\sigma}_{rs} m^{\tau}_{sn} + (\sigma \leftrightarrow \tau) \right\} \\
& + \frac{1}{\hbar^2} \sum_r{}' \sum_s{}' \bar{\nu}^{-1}_{ro} \bar{\nu}^{-1}_{sn} \left\{ m^{\sigma}_{or} m^{\rho}_{rs} m^{\tau}_{sn} + (\sigma \leftrightarrow \tau) \right\} \\
& - \frac{1}{\hbar^2} \sum_r{}' \bar{\nu}^{-2}_{ro} \left\{ m^{\sigma}_{oo} m^{\tau}_{or} m^{\rho}_{rn} + \frac{1}{2} m^{\sigma}_{or} m^{\tau}_{ro} m^{\rho}_{on} + (\sigma \leftrightarrow \tau) \right\} \\
& - \frac{1}{\hbar^2} \sum_r{}' \bar{\nu}^{-2}_{rn} \left\{ m^{\rho}_{or} m^{\sigma}_{rn} m^{\tau}_{nn} + \frac{1}{2} m^{\rho}_{on} m^{\sigma}_{nr} m^{\tau}_{rn} + (\sigma \leftrightarrow \tau) \right\} ,
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Gamma^{\rho\sigma\tau}_{no} = {} & - \frac{i}{\hbar^2} \sum_r{}' \sum_s{}' \bar{\nu}^{-1}_{ro} \bar{\nu}^{-1}_{so} \left\{ \mu^{\rho}_{nr} m^{\sigma}_{rs} m^{\tau}_{so} + (\sigma \leftrightarrow \tau) \right\} \\
& - \frac{i}{\hbar^2} \sum_r{}' \sum_s{}' \bar{\nu}^{-1}_{rn} \bar{\nu}^{-1}_{sn} \left\{ m^{\sigma}_{nr} m^{\tau}_{rs} \mu^{\rho}_{so} + (\sigma \leftrightarrow \tau) \right\} \\
& - \frac{i}{\hbar^2} \sum_r{}' \sum_s{}' \bar{\nu}^{-1}_{rn} \bar{\nu}^{-1}_{so} \left\{ m^{\sigma}_{nr} \mu^{\rho}_{rs} m^{\tau}_{so} + (\sigma \leftrightarrow \tau) \right\} \\
& + \frac{i}{\hbar^2} \sum_r{}' \bar{\nu}^{-2}_{ro} \left\{ \mu^{\rho}_{nr} m^{\sigma}_{ro} m^{\tau}_{oo} + \frac{1}{2} \mu^{\rho}_{no} m^{\sigma}_{or} m^{\tau}_{ro} + (\sigma \leftrightarrow \tau) \right\} \\
& + \frac{i}{\hbar^2} \sum_r{}' \bar{\nu}^{-2}_{rn} \left\{ m^{\sigma}_{nn} m^{\tau}_{nr} \mu^{\rho}_{ro} + \frac{1}{2} m^{\sigma}_{nr} m^{\tau}_{rn} \mu^{\rho}_{no} + (\sigma \leftrightarrow \tau) \right\} .
\end{aligned}
$$

Die Tensoren der dynamischen Polarisierbarkeiten eines quantenmechanischen Systems im Grundzustand sind hinreichend bekannt (vgl. [1]). Sie können wie folgt definiert werden:

$$
\alpha^{\rho\sigma}(\nu) = \frac{1}{\hbar} \operatorname{Re} \sum_s \frac{2\nu_{so}}{\nu^2_{so} - \nu^2} m^{\rho}_{on} m^{\sigma}_{no} ,
$$

$$
\gamma^{\rho\sigma}(\nu) = \frac{1}{\hbar} \operatorname{Im} \sum_s \frac{2\nu}{\nu^2_{so} - \nu^2} m^{\rho}_{on} \mu^{\sigma}_{no} .
$$

Für Liganden der Symmetrie C_s existieren nur die folgenden Tensorkomponenten:

$$\alpha_i^{(11)}(\nu) \quad , \quad \alpha_i^{(22)}(\nu) \quad , \quad \alpha_i^{(23)}(\nu) = \alpha_i^{(32)}(\nu) \quad ,$$

$$\gamma_i^{(12)}(\nu) = -\gamma_i^{(21)}(\nu) \quad , \quad \gamma_i^{(13)}(\nu) = -\gamma_i^{(31)}(\nu) \quad .$$

Weiterhin interessieren die folgenden Symmetrierelationen zwischen Tensorkomponenten der statischen Übergangspolarisierbarkeiten des Chromophors bei verschiedenem Transformationsverhalten des angeregten Zustandes $|n_0\rangle$:

$$A_1: \quad \alpha^{xx}_{o_0 n_0} = \alpha^{yy}_{o_0 n_0} \quad ; \quad \gamma^{xy}_{n_0 o_0} = \gamma^{yx}_{n_0 o_0} \quad ,$$

$$B_1: \quad \alpha^{xy}_{o_0 n_0} = \alpha^{yx}_{o_0 n_0} \quad ; \quad \gamma^{xx}_{n_0 o_0} = \gamma^{yy}_{n_0 o_0} \quad ,$$

$$A_2: \quad \alpha^{xy}_{o_0 n_0} = -\alpha^{yx}_{o_0 n_0} \quad ; \quad \gamma^{xx}_{n_0 o_0} = -\gamma^{yy}_{n_0 o_0} \quad ,$$

$$B_2: \quad \alpha^{xx}_{o_0 n_0} = -\alpha^{yy}_{o_0 n_0} \quad ; \quad \gamma^{xy}_{n_0 o_0} = -\gamma^{yx}_{n_0 o_0} \quad .$$

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß für das Transformationsverhalten A_2 bzw. B_2 des angeregten Zustandes in den Ausdrücken für die Tensorkomponenten $A^{zyx}_{o_0 n_0}$ bzw. $T^{zyx}_{n_0 o_0}$ jeweils die beiden letzten Summen verschwinden.

Literaturverzeichnis

1 Buckingham, A.D.: Adv.Chem.Phys. 12, 107 (1967)

2 Condon, E.U., Altar, W. Eyring, H.: J.Chem.Phys. 5, 753 (1937)

3 Crabbé, P., Velarde, E. et al.: Chem.Commun. 1261 (1971)

4 Gorin, E., Walter, J., Eyring, H.: J.Chem.Phys. 6, 824 (1938)

5 Haase, D., Ruch, E.: Theoret.Chim.Acta 29, 189 (1973)

6 Haase, D., Ruch, E.: Theoret.Chim.Acta 29, 235 (1973)

7 Haase, D., Ruch, E.: Theoret.Chim.Acta 29, 247 (1973)

8 Höhn, E.G., Weigang, O.E.: J.Chem.Phys. 48, 1127 (1968)

9 Kirkwood, J.G.: J.Chem.Phys. 5, 479 (1937)

10 McWeeny, R.: Proc.Roy.Soc. A 253, 242 (1959)

11 Moffitt, W., Moscowitz, A.: J.Chem.Phys. 30, 648 (1959)

12 Moscowitz, A. in Djerassi, C.: Optical Rotatory Dispersion McGraw-Hill N.Y. 1960

13 Moscowitz, A.: Adv.Chem.Phys. 4, 67 (1962)

14 Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret.Chim.Acta 10, 91 (1968)

15 Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret.Chim.Acta 19, 225 (1970)

16 Ruch, E.: Acc.Chem.Res. 5, 49 (1972)

17 Ruch, E., Runge, W., Kresze, G.: Angew.Chem. 85, 10 (1973)

18 Runge, W.: in Vorbereitung

19 Schaad, L.J., Burnelle, L.A., Dressler, K.P.: Theoret.Chim. Acta 15, 91 (1969)

20 Schellman, J.A.: J.Chem.Phys. 44, 55 (1966)

21 Tinoco Jr., J.: Adv.Chem.Phys. 4, 113 (1962)

Lebenslauf

Am 9.1.1942 wurde ich als Sohn des Ehepaares Walter Hässelbarth und Charlotte, geb. Furchheim in Dresden geboren. Von 1948 bis 1954 besuchte ich in Berlin die Grundschule, anschließend das Eckener-Gymnasium bis zur Reifeprüfung am 1.3.1961. Am 16.6.1961 immatrikulierte ich mich an der Freien Universität Berlin für das Fach Chemie und legte dort am 20.2.1964 die Diplom-Vorprüfung, am 11.10.1967 die Diplomprüfung mit einer am Institut für Quantenchemie unter Anleitung von Prof. Dr. E. Ruch angefertigten Arbeit "Beiträge zur Struktur der von der Inversion und der Zeitumkehr erzeugten Gruppe" ab. Vom 1.1.1968 bis zum 31.3.1973 war ich wissenschaftlicher Assistent am Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin.

Meine akademischen Lehrer während des Hochschulstudiums waren die Professoren

Quantenchemie:	E. Ruch, A. Schönhofer
Physikalische Chemie:	K. Plieth, K. Vetter
Anorganische Chemie:	K.F. Jahr, P.W. Schenk, W. Schulze
Organische Chemie:	W. Broser, G. Manecke
Mineralogie:	K. Kohler, K. Mehnert
Theoretische Physik:	M. Päsler, F. Penzlin, W. Theis
Experimentalphysik:	J. Broser, R. Honerjäger, M. Lassen
Mathematik:	G. Berendt, M. Dreß, H. Pachale